

Série A, N° 551

N° d'Ordre:

575

THÈSES

Présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Mention : SCIENCES

Par

STANISLAS de CHAWLOWSKI

1^{re} THÈSE

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE CERTAINS SCHISTES HOUILLERS

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 12 Février 1952 devant la Commission d'examen

Jury	{	MM. CHRÉTIEN , Président	{	Examineurs
		WIEMANN		
		GUINIER		

Série A, N° 551

N° d'Ordre :

575

THÈSES

Présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Mention : SCIENCES

Par

STANISLAS de CHAWLOWSKI

1^{re} THÈSE

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE CERTAINS SCHISTES HOUILLERS

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 12 Février 1952 devant la Commission d'examen

Jury	{	MM. CHRÉTIEN , Président	{	Examineurs
		WIEMANN		
		GUINIER		

2323H7



FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. A. CHATELLET

PROFESSEURS

G. JULIA	T Analyse Supérieure	et	COULOMB	T Physique du Globe.
A. LERJOY	T Théorie des Fonctions.		Mlle GONSEN	T Biologie animale (P.C.B.)
L. LUTAUD	T Géographie physique	et	CHRETIEN	T Chimie minérale.
	Géologie dynamique.		E. IRACH	T Zoologie.
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique.		WASTLER	T Physique.
Robert LEVY	T Physiologie comparée.		CHATELLET	T Arithmétique et théorie des nombres.
Mme RAMART-LUCAS	T Chimie organique.			
POCH	T Mécanique physique	et	SPHRUSSI	T Génétique.
	expérimentale.		WURMSER	T Biologie physique-chimique.
PAUTHENIER	T Electrotechnique générale.		BAUER	T Chimie-Physique.
M. BROGLIE	T Théories physiques.		RIVIERE	Géologie (P.C.B.)
JOB	T Chimie générale.		GAUTHERET	T Biologie végétale (P.C.B.)
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.		LUCAS	Physique.
COMBES	T Physiologie végétale.		A. THOMAS	T Evolution de Stres organisés.
GARNIER	T Géométrie supérieure.			Optique appliquée.
PERES	T Mécanique des fluides	et	ARFULF	Physique.
	applications.		MAX MORAND	Physique.
LAUGIER	T Physiologie générale.		SOLEILLET	Physique.
TOUSSAINT	T Technique Aéronautique.		PORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides.
M. CURIE	T Physique (P.C.B.)			
G. RIBAUD	T Hautes températures.		DANSON	T Astronomie.
CHAZY	T Mécanique analytique	et	PROMAGEOT	T Chimie biologique.
	Mécanique céleste.		LAFORGE	T Physique générale et Radio-activité.
CROZE	T Physique théorique et physique céleste.			Mathématiques générales.
DUPONT	T Théories chimiques.		JANET	T Biologie maritime.
VALIRON	T Calcul différentiel et Calcul intégral.		PETIT	T Météorologie et dynamique atmosphérique.
BARRABE	T Géologie structurale et Géologie appliquée.		QUENEY	Biologie animale (P.C.B.)
VAVON	T Analyse et mesures chimiques.			Biologie végétale (P.C.B.)
G. DARNCIS	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.		De CUGNAC	Biologie végétale (P.C.B.)
Jacques BOURCART	T Géographie physique	et	LAVAL	Physique (P.C.B.)
	Géologie dynamique.		Mlle CAUCHOIS	T Chimie-Physique.
AUBEL	T Chimie biologique.		THELLIER	Physique du Globe.
Mme JOLIO-CURIE	T Physique générale et Radio-activité.		AUDUBERT	Electrochimie.
PLANTFOL	T Botanique.		D'HERVIER	Génétique.
CABANNES	T Recherches physiques.		GRIVET	T Radio-Electricité.
GRASSE	T Evolution des Stres organisés.		PONCIN	Mécanique des fluides.
PREVOST	T Chimie organique.		THYRY	T Mécanique appliquée.
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie.		DUBREIL	Mathématique générale.
CHAUDRON	T Chimie appliquée.		QUENET	Chimie (P.C.B.)
WYART	T Minéralogie.		CAGNIARD	Géophysique appliquée.
TEISSIER	T Zoologie.		CHAMPETIER	Chimie appliquée.
MANGENOT	T Biologie végétale.		CUVILLIER	Géologie structurale et Géologie appliquée.
P. AUGER	T Physique quantique	et		
	relativité.		JUNG	Pétrographie.
MONNIER	Physiologie générale.		TRILLAT	Physique (P.C.B.)
PIVETEAU	T Géologie.		WERMANN	Chimie (P.C.B.)
ROCARD	T Physique.		LIGNEROWICZ	Mathématiques générales.
H. CARDAN	T Mathématiques (E. N. Supérieure).		JACQUINOT	Physique (P.C.B.)
SCHAEFFER	T Physiologie des fonctions.		VASSY	Physique de l'atmosphère.
LAFFITTE	T Chimie générale.		DESTOUCHES	Théories physiques.
PAYARD	T Mécanique générale		M. PRUVOST	T Géologie.
			AMIEL	Chimie (P.C.B.)
			BOCART	Minéralogie.
			M. CHEDOTTE	Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU	Physique (P.C.B.)
			BOITEAUX	Biologie animale (P.C.B.)
			RAY	Biologie animale (P.C.B.)

Secrétaire Ch. MONIER.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550412_0010

A ma Mère

A ma famille

A tous ceux qui me sont chers

- CONTRIBUTION A L'ETUDE DE CERTAINS SCHISTES HOUILLERS -
=====

I N T R O D U C T I O N

Entre les charbons les plus purs extraits du sol et contenant très peu de cendres et les terrains houillers où se rencontrent les gisements, il existe une infinité de composés intermédiaires, depuis les plus riches en carbone, jusqu'aux plus riches en matières minérales et qui sont extraits de la mine en même temps que le charbon.

L'"E.puration" du charbon consiste à séparer en deux fractions le tout-venant remonté du fond : une partie combustible, pauvre en cendres, utilisable industriellement, et une partie pauvre en carbone ayant un pouvoir calorifique très faible ou même nul, pratiquement inutilisable - les schistes de lavoir, en terme de métier, bien qu'il ne s'agisse pas toujours de schistes au sens habituel du mot - et dont l'accumulation en terrils donne aux paysages miniers un aspect si caractéristique.

Les cendres des charbons ont donné lieu à un certain nombre de travaux. Rappelons que l'on distingue les cendres

primaires provenant des éléments inorganiques des végétaux ayant donné naissance aux houilles et qui se rencontrent dans les charbons les plus purs, et les cendres secondaires, apportées par divers moyens et qui sont, d'après LESSING (1) : le vent, les eaux, les dépôts salins, les dépôts cristallins amenés par les eaux, etc.. Des études ont été faites sur la composition des cendres et sur certaines de leurs propriétés, notamment la fusibilité.

En Russie, ZILBERMINTS (2) a étudié un grand nombre d'échantillons de charbons.

Dans la littérature de langue anglaise, nous relevons quelques travaux récents sur cette question : les constituants minéraux du charbon (3) sont : les matières schisteuses, les sulfures et les carbonates, enfin les chlorures. D'autres auteurs étudient les cendres des charbons en vue de leur comportement dans les foyers (4). Ce même point de vue a été examiné par DUNNINGHAM et GRUMELL (5).

En Allemagne le problème des cendres de charbon a retenu également l'attention des chercheurs : le Dr Ing. Robert MELDAU (6) se sert de méthodes optico-électroniques, tandis que M.T. MACKOWSKY (7) utilise la minéralogie et la pétrographie pour étudier les matières minérales des charbons.

En France, nous pouvons citer le travail de BOULAND (8) qui a examiné un grand nombre d'échantillons de charbons du Nord-Pas-de-Calais, ainsi qu'un travail analogue non publié par la Société Nationale de Recherches (9).

Les résultats obtenus sont tous concordants, les cendres de charbon contiennent pour près de 95 % de la silice, de l'alumine, de l'oxyde de fer, de la chaux, de la magnésie, les 5 % restant étant constitués par des sels de sodium, potassium, phosphore, et chlore, les oxydes de titane, vanadium, germanium, etc..

Tous ces produits constituants se trouvent en proportions très variables. On peut assigner comme limites approximatives aux principaux d'entre eux :

- Silice	25 - 70 %
- Alumine	15 - 40 %
- Oxyde de fer	1 - 30 %
- Chaux	1 - 20 %

Les terrains houillers ont été, en France, l'objet de quelques publications. Citons celle de LIVET (10) sur la région du Gard, celle de CAPDECOMTE (11) relative à la région de Marignan, les travaux de DUPARQUE (12) concernant le Nord de la France, les études de FRUVOT (13) pour la Sarre et la Lorraine.

Par contre, les schistes de lavage n'ont été étudiés isolément que par des exploitants : études sur des échantillons de résidus de lavage de Petite-Rosselle et de Faulquemont (14) constitutions de résidus de schistes (15), notes de laboratoire des Houillères Nationales du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais.

Les quantités énormes de schistes sortis des puits de

mines justifient pourtant une étude de ces matériaux, qui dans l'état actuel les choses ne trouvent pratiquement pas d'utilisation. Ils sont généralement stockés comme sous-produits sans aucune valeur. Dans certains cas ces schistes peuvent être utilisés comme combustibles, mais l'application qui paraît la plus naturelle dérive de la composition chimique de ces schistes : c'est la fabrication des briques. C'est ainsi qu'une installation a été réalisée à Douvrin, aux mines de Bruay, destinée à transformer les schistes de lavoir en briques.

Dans le présent travail, nous nous sommes proposé d'aborder le problème des schistes de lavage. Ne pouvant évidemment songer à examiner tous les cas possibles, nous avons dû nous limiter. Les schistes alimentant la briqueterie de Douvrin nous ont semblé dignes d'intérêt, par suite de leur utilité pratique.

Nous avons étudié un certain nombre d'échantillons de schistes prélevés par les soins de la Direction de l'usine de Douvrin.

Ces échantillons se présentent sous forme d'un ensemble de grains de composition physico-chimique, de forme et de dimensions très différentes.

Dans un premier chapitre nous avons essayé de déterminer la composition des roches examinées en appliquant différentes techniques.

Nous avons ensuite, dans un deuxième chapitre, étudié la composition granulométrique des schistes et leur comportement au broyage, car c'est toujours sous forme de produit broyé ou concassé qu'on les rencontre.

Enfin, nous avons examiné le comportement de ces schistes à haute température ou, du moins, à la température à laquelle commencent à se produire les premiers phénomènes de vitrification, c'est-à-dire à environ 1000°.

Avant de développer ces divers points je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur CHRETIEN ma profonde et respectueuse gratitude pour l'intérêt qu'il a bien voulu témoigner à ce travail.

Je remercie bien vivement Monsieur le Professeur VIELLET et Monsieur le Professeur GUINIER d'avoir bien voulu faire partie du Jury.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur LAFU A. qui n'a cessé de me guider de ses conseils éclairés.

Je serais très ingrat si j'omettais de remercier chaleureusement tous ceux qui m'ont aidé dans l'exécution de ce travail, et tout particulièrement la Direction du CERCHAR, principalement M. RAINEAU, pour toutes les facilités qu'elle a bien voulu m'accorder aux laboratoires du CERCHAR à Verneuil (Oise), ainsi que les Houillères du Nord-Pas-de-Calais pour l'amabilité avec laquelle elles m'ont envoyé des échantillons de schistes.

CHAPITRE I

ETUDE PHYSICO-CHIMIE DE DES SCHISTES HOUILLERS PROVENANT DE DOUVRIIN

L'étude des agrégats de minéraux constituant une roche peut se faire au moyen d'un certain nombre de méthodes :

- Analyse chimique
- Examen microscopique.
- Analyse thermique.
- Radiogrammes de diffraction.

L'utilisation simultanée de ces diverses méthodes permet d'aboutir à des conclusions fort sûres.

Examinons successivement ces points :

A - Analyse chimique.

Les schistes présentent deux aspects différents, facilement discernables à l'oeil :

- 1) - Un schiste gris, terne, dur.
- 2) - Un schiste noir, friable, d'aspect lisse et brillant.

La composition chimique - assez constante d'un échantillon à l'autre - des schistes est approximativement la suivante (résultats communiqués par les Laboratoires des Houillères) :

ANALYSE ELEMENTAIRE.

DESIGNATION	Schistes noirs %	Schistes gris %
Perte au feu (CO^2 non compris)	22,1	8,5
Carbonates en CO^2	3,5	1,1
Sulfates en SO^3	2,2	0,5
Silice SiO^2	38,0	54,4
Oxyde ferrique Fe^2O^3	6,8	5,6
Alumine Al^2O^3	21,4	25,1
Chaux CaO	2,1	0,4
Magnésie MgO	2,2	1,8
Alcalis évalués en Na^2O	1,7	2,5
Non dosé		0,1

L'essai à la cornue Fischer montre que ces schistes ne contiennent que des traces d'huile.

On sait que la cornue Fischer (16) est constitué par un bloc d'aluminium évidé, dans lequel on peut chauffer jusqu'à 550°C environ, 100 g de charbon, de lignite ou de schiste, broyés finement. Les produits résultant de la distillation sont recueillis, après passage dans un réfrigérant, dans un ballon de verre refroidi par de l'eau.

En chauffant les échantillons de schistes dans une cornue Fischer on voyait de très faibles quantités de goudrons

Chrysomelidae

venir se déposer sur les parois du ballon de verre.

L'analyse élémentaire au moyen de la "grille" classique donne :

N° Echantillon	C total %	Carbonates en CO ₂ - %	H ₂ %
SC 1	6,37	1,36	1,29
" 2	7,19	3,31	1,10
" 3	8,44	3,21	1,00
" 4	8,50	1,03	1,34
" 5	8,80	2,61	1,10
" 6	9,90	2,28	1,21
" 7	18,10	3,40	1,20
" 8	20,50	3,22	1,50

On se trouve ici en présence d'une difficulté : le dosage de l'eau de constitution, si important pour l'étude des roches, est compliqué par la présence de charbon contenant toujours un peu d'hydrogène qui, brûlé dans la grille, vient s'ajouter dans les tubes absorbours à l'eau chassée des minerais par la chaleur.

L'eau trouvée peut ainsi provenir d'une part, de l'eau de combinaison contenue dans les roches, d'autre part, de l'hydrogène du charbon toujours présent en faible quantité.

Cependant la teneur en hydrogène doit être faible :

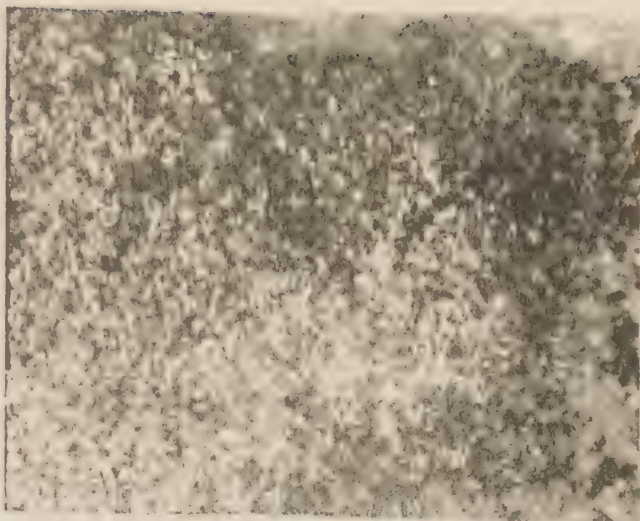
nous venons de voir en effet, que les schistes sont très pauvres en huiles et goudrons, donc en hydrocarbures susceptibles de libérer de l'hydrogène. Les dosages d'hydrogène pratiqués sur des charbons peu cendreaux (17) (18) montrent que des charbons propres à quelques pour cents de cendres renferment au maximum 4 à 5 % d'hydrogène. Les schistes contiennent 6 à 10 % de charbon, la quantité correspondante d'hydrogène doit être de 0,5 % au maximum.

B - Examen microscopique.

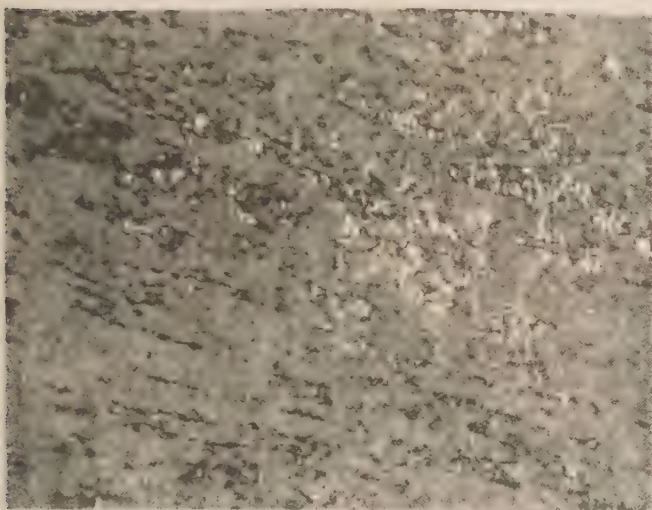
L'examen microscopique des roches permet, en principe, de déterminer avec précision leur composition minéralogique et leur structure. Cette méthode est appliquée depuis de nombreuses années déjà et nous n'insisterons pas sur sa description. Nous avons opéré en lames minces. Les schistes ont été polis suivant le procédé classique à la meule et avec de l'émeri de finesse croissante. Le finissage a été fait avec de l'émeri à l'huile, afin d'éviter que les schistes ne se délitent sous l'action de l'eau. L'examen de ces préparations se révèle assez décevant : on observe un fond à texture très fine formé de cristaux trop fins pour être décelables individuellement au microscope et dont l'ensemble présente une légère anisotropie par suite, sans doute, de la structure stratifiée des schistes. Sur ce fond apparaissent des cristaux de quartz, de micas du type muscovite et, naturellement, du charbon.



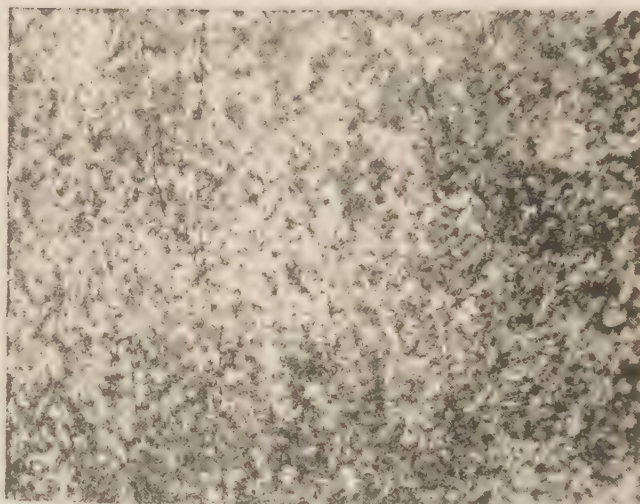
a



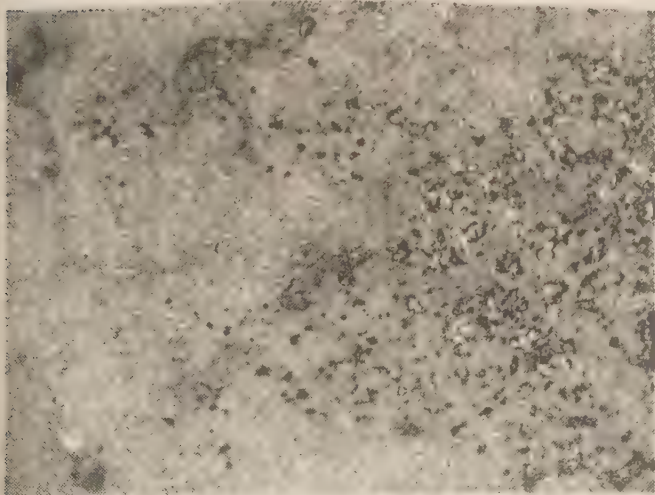
a'



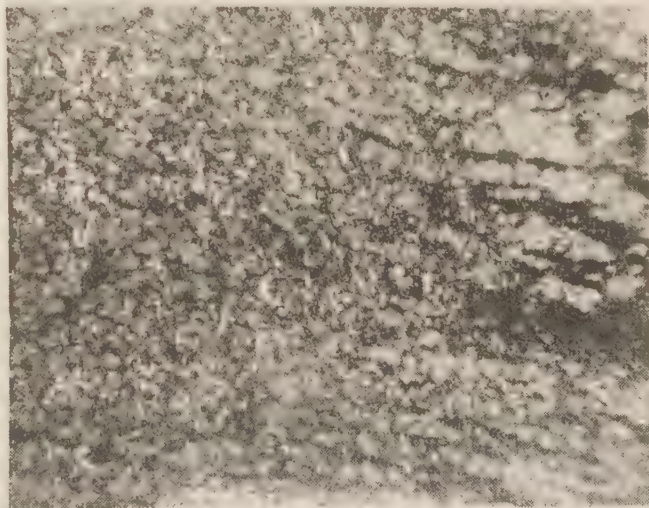
b



b'



c



c'

Nous donnons fig. 1 les photos de ces préparations. Les photos a, b, c ont été prises en lumière naturelle, a' b' c' en lumière polarisée entre nicols croisés. Temps de pose : 2 s avec un film xx grossissement : 180. On voit que l'identification des schistes par le microscope est fort incertaine et que, par suite, l'application d'autres méthodes de détermination de la structure des silicates s'impose.

Une conclusion cependant se dégage de cette étude : l'aspect à peu près identique de tous les échantillons observés.

En résumé, nous pouvons dire jusqu'à présent que les schistes sont des silicates d'alumine hydratés, formés de grains très fins, présentant les caractères de composés argileux, et parmi lesquels on observe des cristaux de quartz et des composés d'apparence micacée du type muscovite.

C - Analyse thermique.

L'examen microscopique en lame mince ne permettant pas une détermination complète des constituants des schistes, il faut faire appel à d'autres méthodes. Etant donné la présence d'eau de constitution et l'aspect plus ou moins argileux des échantillons, les procédés d'analyse thermique doivent convenir. Ceux-ci sont actuellement bien connus et d'usage courant. On en trouvera une description détaillée dans les ouvrages de GILARD (19) ou de RINNE (20).

Rappelons simplement que sous l'effet de la chaleur beaucoup de minéraux subissent des transformations caractéristiques

[illegible]

qui permettent souvent de les décoller dans un mélange. Un certain nombre de ces modifications sont d'une mesure délicate et incertaine, affectent la totalité de la roche et résultent davantage de sa composition globale que de la nature particulière de ses constituants : telles sont les variations de porosité, de perméabilité, de résistance électrique, etc.. D'autres au contraire, sont plus facilement repérables et caractéristiques. La déshydratation des argiles joue un rôle très important dans leur étude et se traduit par un certain nombre d'effets dont la mesure peut se faire par des méthodes simples et éprouvées.

Le départ de l'eau de constitution se produit à des températures relativement élevées, fixes pour une espèce déterminée, entraînant la destruction du réseau cristallin et se traduit par divers effets physiques :

- a) - Perte du poids au feu : analyse thermo-pondérale.
- b) - Phénomènes thermiques accompagnant l'échauffement des argiles : analyse thermique.
- c) - Changements de volumes dus au fait que l'eau qui sépare les particules d'argile étant enlevée, celles-ci se rapprochent : dilatométrie.

Des phénomènes autre que le départ de l'eau peuvent également produire ces effets et venir compliquer par suite le travail d'analyse : combustion de carbone ou de soufre contenus dans les roches, transformations allotropiques (magnésio-périclase, différentes variétés de quartz).

La présence de carbone notamment, s'il est en quantité suffisante, peut provoquer des phénomènes importants pouvant rendre l'analyse thermique impossible.

Voyons sommairement la technique de ces divers moyens d'investigation.

- Analyse thermo-pondérale. En principe on chauffe un échantillon de la substance à étudier dans un four dont on peut régler la loi de chauffage. La substance est placée dans une nacelle solidaire d'une balance. Au cours du chauffage le poids de la substance varie, ces variations étant détectées par la balance.

La pesée peut être manuelle, faite à intervalles réguliers par un opérateur, ou automatique, au moyen d'une balance enregistreuse. Divers dispositifs existent actuellement, le plus perfectionné étant la thermo-balance CHEVENARD.

- Analyse thermique. Elle peut être différentielle ou directe. La substance analysée est chauffée dans un four dont on règle la montée en température de façon à avoir une loi linéaire, que l'on enregistre.

Dans le cas de l'analyse directe, on enregistre la température de la substance au moyen d'un couple thermo-électrique : la courbe présente des crochets caractéristiques. On préfère généralement monter deux couples en opposition : l'un étant plongé dans le corps étudié, l'autre dans une substance témoin inerte, ne donnant pas lieu à des phénomènes thermiques et prenant la température du four, qui est d'autre part, repérée par

un troisième couple.

On enregistre ainsi deux courbes, l'une donnant la température du four, l'autre la différence entre les températures de la substance témoin et du corps à étudier. Tant qu'il n'y a pas de dégagement ou d'absorption de chaleur la différence de température entre la substance témoin et la substance étudiée est nulle. Les phénomènes thermiques dépendent dans une certaine mesure de différents facteurs opératoires : vitesse de chauffe, quantité de substance employée, grosseur des grains, complexité du mélange dont est formée la roche, les corps purs donnant évidemment les crochets les plus nets. La présence de carbone dont la combustion est à peu près impossible à éviter complètement est très gênante.

- Dilatométrie. Il est possible de broyer les roches et d'en faire une pâte plastique par addition d'eau. Après moulage, on obtient des bâtonnets dont on peut étudier les variations de volume au cours du chauffage.

Le dilatomètre CHEVENARD, très perfectionné, permet d'enregistrer ces variations.

Les zones de température intéressantes pour ce genre de travail, sont comprises entre 100° et 900° environ. Vers 100° on a le départ de l'eau d'humidité, toute l'eau de combinaison s'en va avant 600 à 900°, les dernières traces disparaissent cependant vers 900 à 1000°.

Ces différentes méthodes ont été utilisées récemment (voir Bibliographie 21, 22, 23).

Nous allons décrire maintenant les montages effectués pour étudier les schistes et les résultats qu'ils ont donnés.

ANALYSE THERMO-POUDRALE.

Le dispositif employé est celui de la figure 2. Un creuset en Pt contient 2 g environ de la substance. Ce creuset est attaché par un fil également en Pt à l'extrémité du fléau d'une balance à chaînes Prolabo-Martin, sensible au 1/8 mg. Le creuset se trouve à l'intérieur d'un four à moufle vertical. Le dispositif est analogue à celui utilisé par KIEFFER (18).

La loi de chauffe est obtenue en agissant sur un alternostat Ferrix.

La température donnée par un thermo-couple chromel-alumel est enregistrée par un pyrotère Brown, ce qui permet de se rendre compte de l'exactitude avec laquelle la loi de chauffe a été suivie.

Les pertes de poids sont enregistrées directement sur un tambour muni d'un mouvement d'horlogerie.

Nous avons adopté une montée de température de 350° heure.

Le départ de l'eau de constitution de roches a été masqué par la combustion du charbon que contiennent toujours les schistes houillers.

ANALYSE THERMO-PONDÉRALE

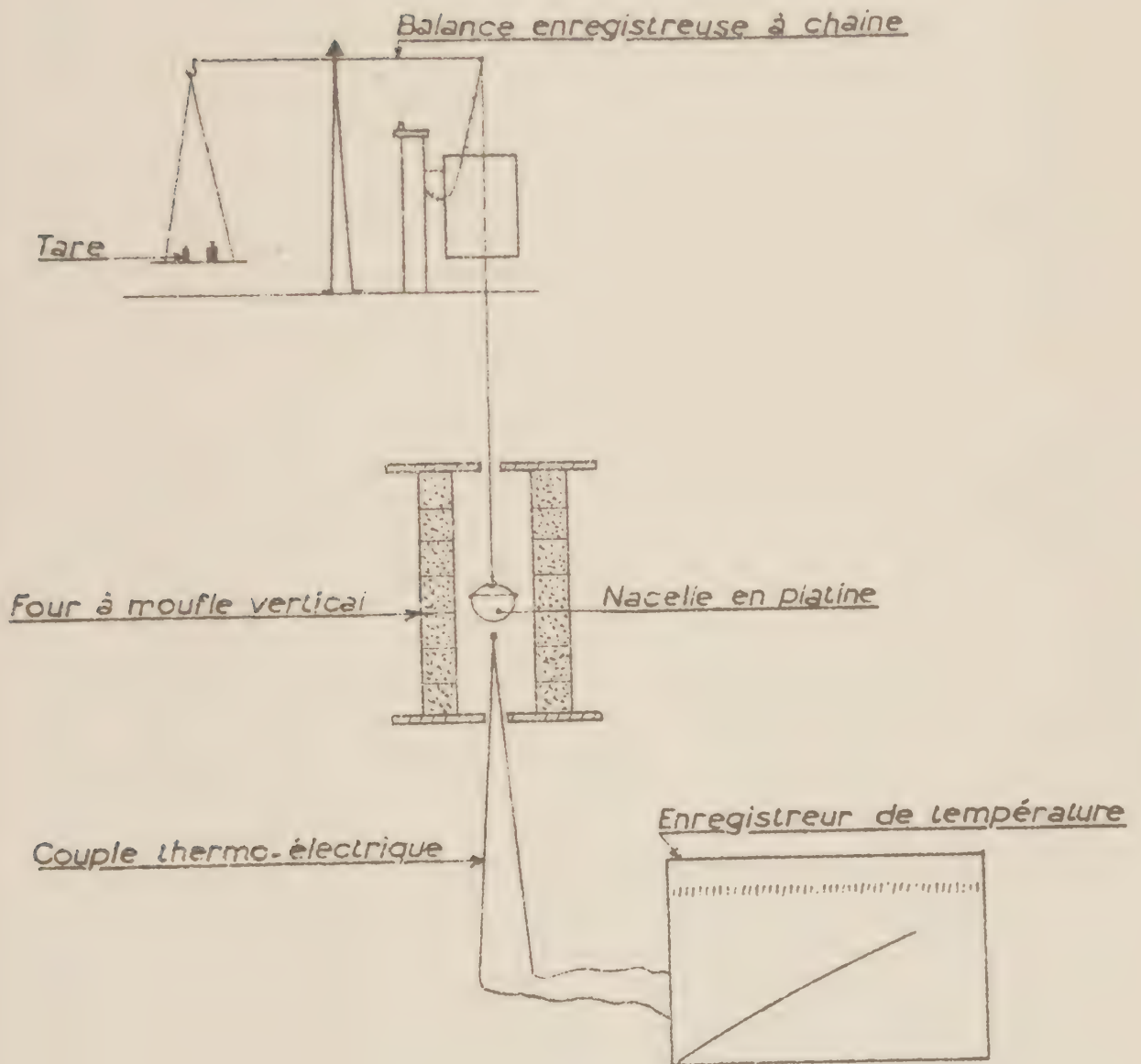


Fig. - 2 -

La figure 3 donne les résultats obtenus avec un certain nombre d'échantillons. Nous voyons qu'il n'y a pas de perte de poids avant 350° environ, ce qui permet d'éliminer un certain nombre de substances argileuses : montmorillonite, bentonite, illite, l'eau de combinaison de ces corps commence en effet à être éliminée à plus basse température.

Nous avons vérifié directement qu'il n'y a pas de départ d'eau avant 350° en faisant le dosage du carbone et de l'eau par la méthode de la grille sur des échantillons de schistes chauffés à différentes températures. Nous avons ainsi obtenu :

SCHISTE SC 4

Température	% H ²	% C	% H ² O correspondant
20°	1,33	12,9	12,00
350°	1,13	12,9	10,20
450°	0,32	9,40	7,40
600°	0,13	0,60	1,20

La décomposition est à peu près complète entre 800° et 900°, en poussant le chauffage plus loin le poids reste constant à < 0,5 %. Les autres échantillons donnent des résultats tout à fait analogues, aussi nous ne les reproduisons pas.

ANALYSE THERMO-PONDÉRALE

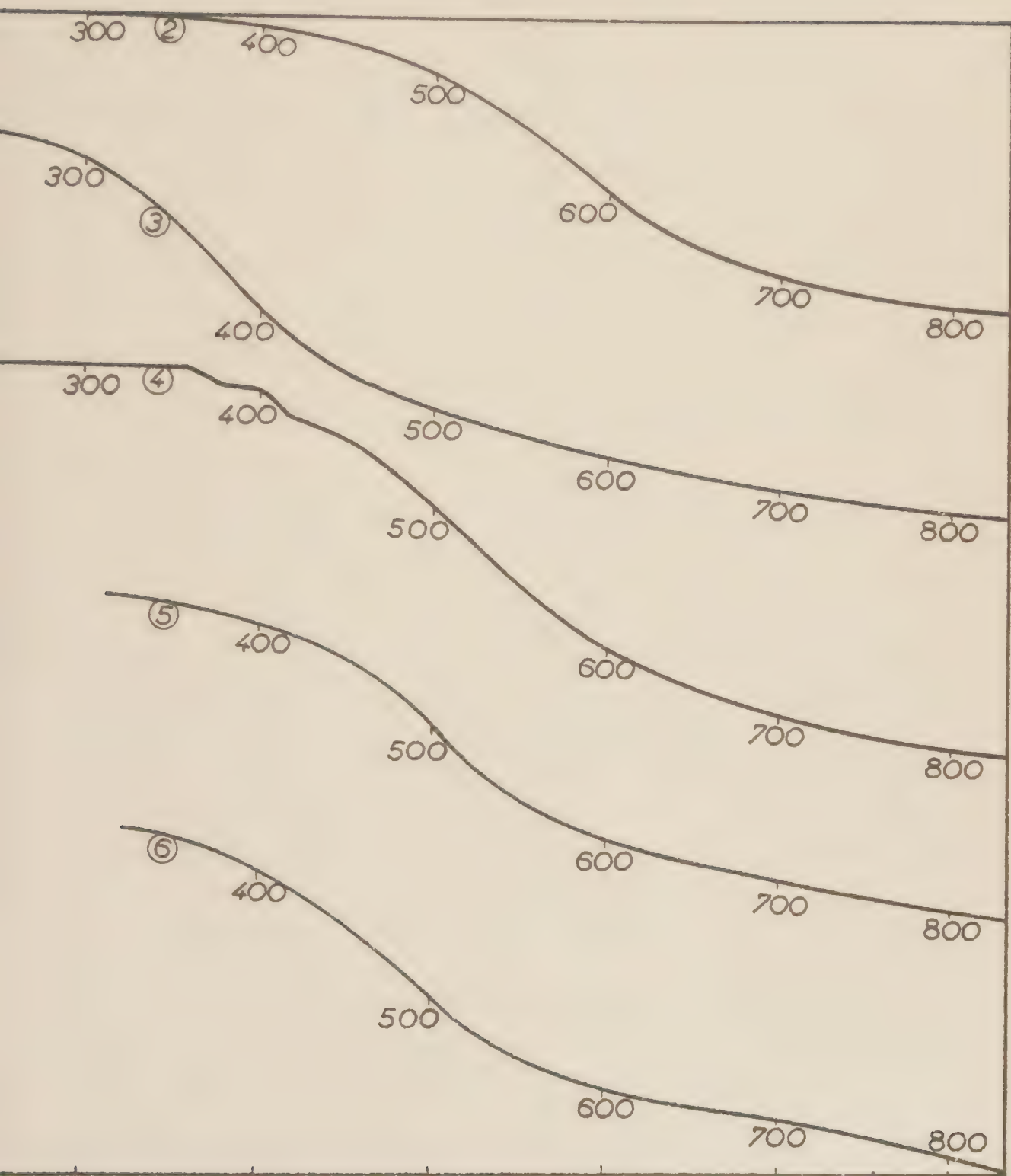


Fig. -3-

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

Là encore nous avons eu des difficultés dues à la présence de charbon dont la combustion venait fausser les résultats. En mettant d'abord le schiste et la substance inerte, en l'occurrence, de l'alumine calcinée, dans des nacelles placées dans un four à moufle vertical, nous avons constaté que tout le charbon des schistes avait brûlé, et que les deux nacelles étaient à des températures différentes. De plus, nous avions plongé les couples thermo-électriques directement dans les nacelles sans les protéger par des gaines, ceci en vue de diminuer leur inertie, malheureusement dans ces conditions les couples se cassaient au cours de l'essai.

Après quelques tâtonnements, nous avons finalement adopté le mode opératoire suivant :

- Le schiste à analyser, finement broyé, était placé au fond d'une gaine de couple métallique. Les températures étaient mesurées par un couple chromel-alumel, protégé lui-même par une gaine de quartz dont la présence était indispensable, si on voulait éviter une usure trop rapide du couple, l'extrémité de la gaine plongeait dans la substance à étudier, un dispositif symétrique contenait l'alumine calcinée. Les deux gaines métalliques étaient enfoncées dans un bain de sable et le tout était contenu dans un four à moufle vertical. La figure 4 représente le montage utilisé. La montée de température était obtenue comme précédemment en agissant sur un alternostat. Les températures et les

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

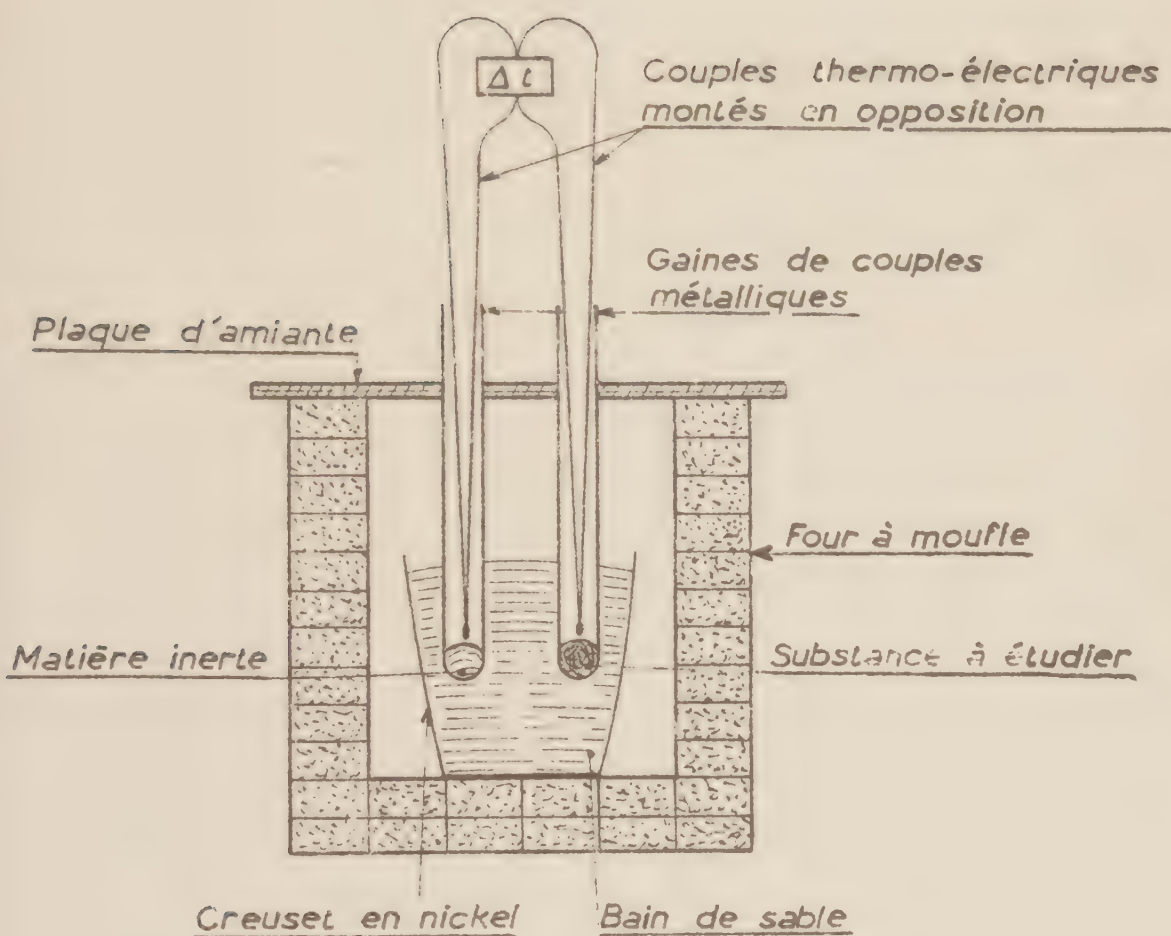


Fig. 4

différences de température étaient enregistrées sur un pyrotè-
re de la Compagnie des Compteurs. Le schiste se trouvant enpri-
sonné entre la graine de quartz et la graine métallique, donc en
atmosphère confinée, le charbon ne brûlait que partiellement.
Nous avons pu vérifier ce fait directement par l'analyse des
résidus des analyses différentielles, nous avons trouvé :

	Avant analyse thermique	Après analyse thermique
H ² O	9,0 % à 12 %	1,4 % à 1,6 %
C	6,3 % à 9,9 %	5,6 % à 6,0 %

L'eau est calculée en supposant que l'hydrogène
trouvé provient en totalité de cette eau.

Dans ces conditions, nous avons obtenu les courbes
que nous reproduisons figure 5. On voit que les crochets sont
relativement peu marqués. Cela tient d'une part à la présence
du charbon dont la combustion, même partielle, vient perturber
les phénomènes thermiques caractéristiques des roches, d'autre
part du fait qu'on a des mélanges où les constituants donnent
lieu à des dégagements ou à des absorptions de température ne
constituant pas la totalité de la substance à étudier.

Nous voyons cependant que toutes ces courbes pré-
sentent un crochet endothermique vers 600°, ce qui est un in-
dice de la présence de kaolinite. Mais nous n'avons pu rele-
ver la présence du crochet à 980° car à cette température la com-
bustion du carbone se produit inévitablement et masque les autres

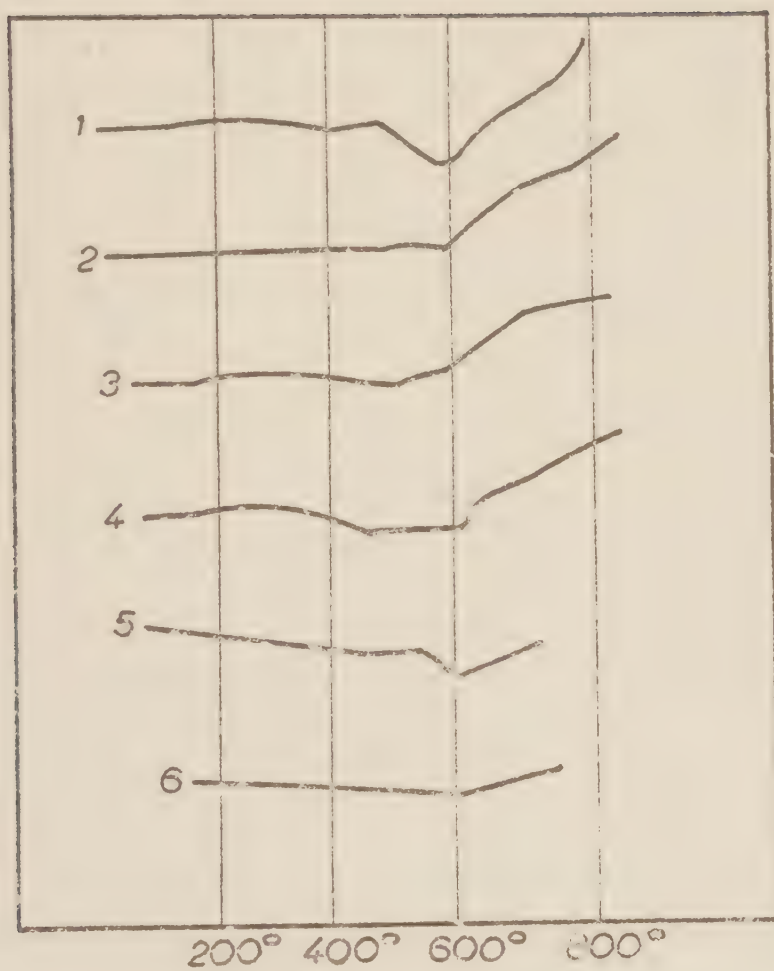


Fig. 5.

phénomènes.

On remarquera aussi que les crochets sont d'autant plus nets que le schiste étudié contient moins de carbone.

ANALYSE DILATOMETRIQUE.

Nous avons construit un petit dilatomètre d'après le schéma de la figure 6. Deux gaines métalliques contiennent deux bâtonnets de schistes identiques. Ces bâtonnets sont formés par moulage d'une pâte de schistes broyés à $< 0,1$ mm additionnée de 10 % d'eau et séchée ensuite dans une étuve à vide à une température de 30° jusqu'à poids constant. L'un des bâtonnets sert à indiquer la température et est en contact avec un thermo-couple, l'autre supporte une tige commandant, au moyen d'un système amplificateur, un style qui enregistre les variations de la longueur du bâtonnet.

La loi de la température s'obtient toujours de la même manière, au moyen d'un alternostat.

La figure 7 montre les résultats obtenus. On voit que l'amplitude des phénomènes est très faible. Les courbes présentent la même allure, avec une bosse vers 600° , ce qui semble également indiquer la présence de kaolinite.

En résumé :

Nous pouvons dire jusqu'à présent que les schistes étudiés sont des silicates d'Al et de Fe ayant une constitution analogue à celle des argiles. L'analyse thermique semble indiquer la présence de kaolinite, à l'exclusion de montmorillonite ou

ÉTUDE DE LA DILATATION

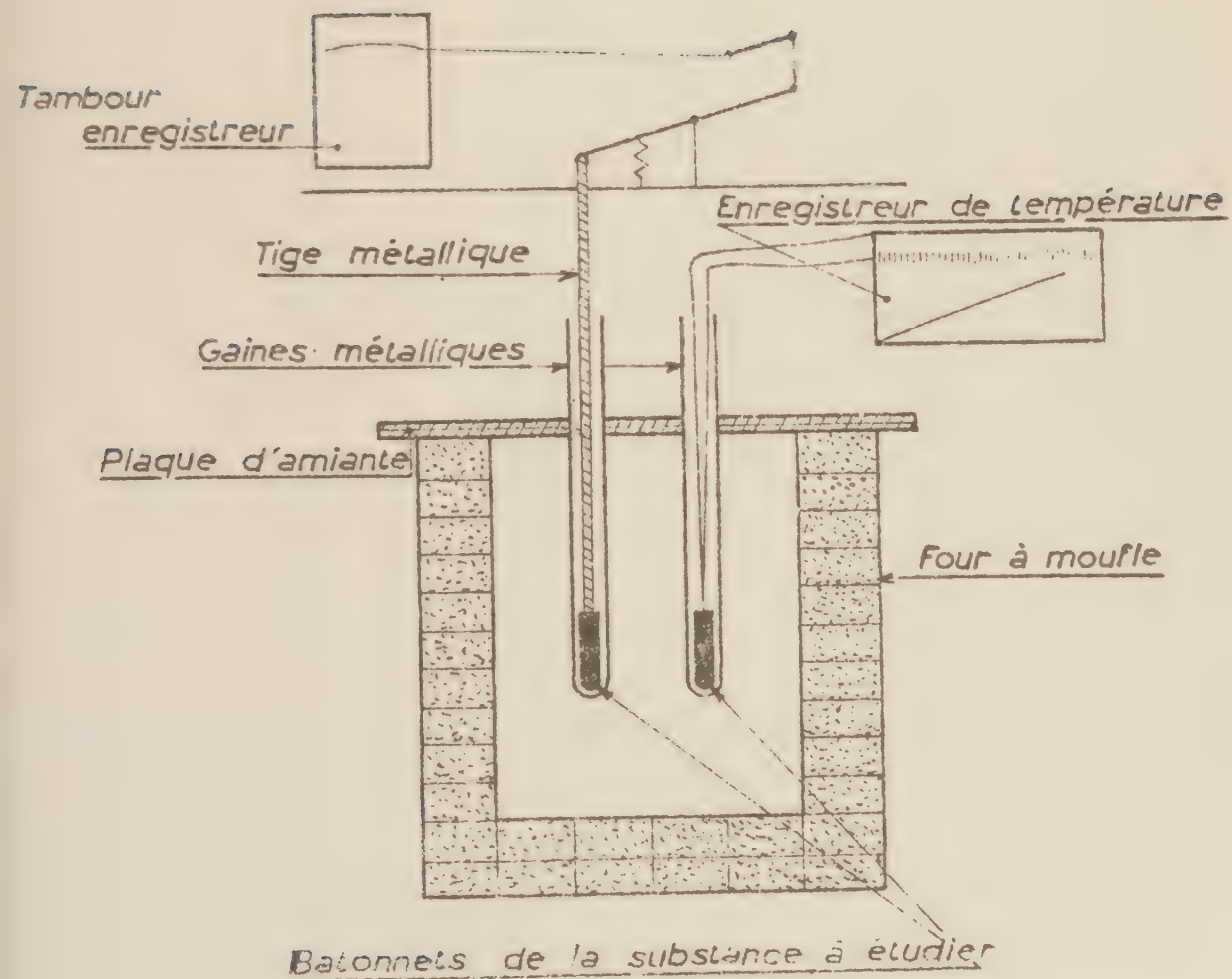


Fig. - 6 -

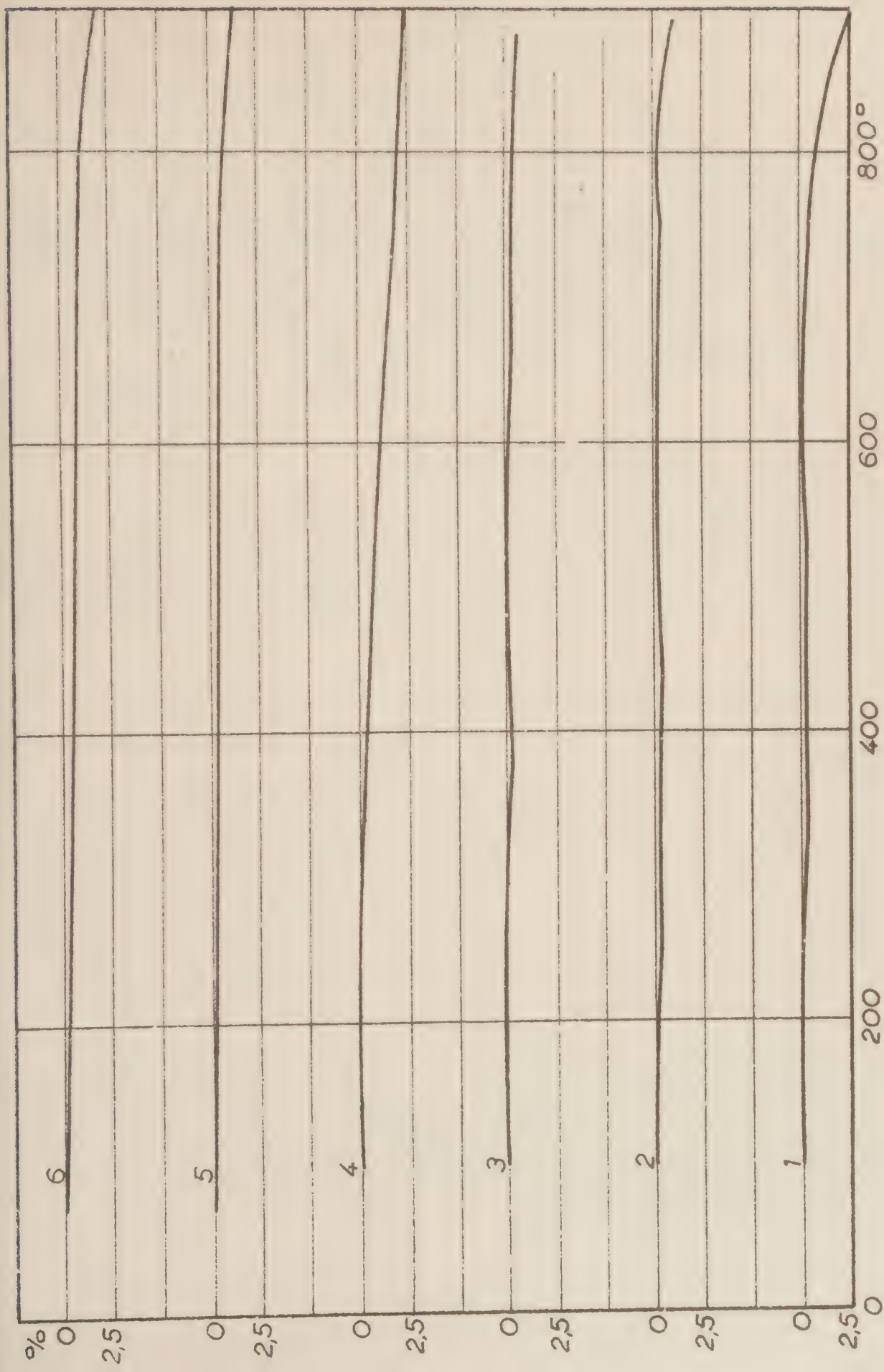


Fig. 2

d'illite.

La question de la constitution des schistes n'est pas épuisée par l'analyse thermique. De plus, ces méthodes ne sont applicables qu'aux schistes "gris", ceux qui ne contiennent pas plus de 10 à 12 % de C, dont la combustion, au delà de ces limites rend l'analyse thermique totalement impraticable.

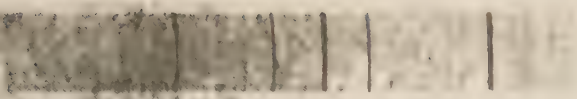
Nous allons voir maintenant les résultats de l'étude des échantillons aux Rayons X.

D - Analyse aux Rayons X

L'analyse cristalline au moyen des Rayons X est d'un emploi tout à fait général. La description des méthodes employées figure dans de nombreux ouvrages (voir Bibliographie : 20 - 24 - 25).

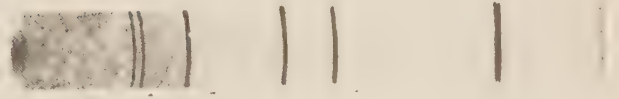
Rappelons que dans le cas de roches analogues à celles que nous étudions, la méthode Debye-Sherrer-Hull ou Méthode des Poudres est seule utilisable, car ces schistes se présentent à l'état de micro-cristaux, comme l'a montré l'observation microscopique. On broie la roche en une poudre très fine, dont les grains de dimension inférieure au 1/100 de mm se présentent au faisceau incident de Rayons X dans toutes les orientations possibles. On recueille les faisceaux de rayons diffractés sur une plaque photographique ou de préférence une pellicule sensible cylindrique entourant la poudre étudiée : chaque cône de rayons diffractés coupe la pellicule suivant deux arcs de courbe symétrique par rapport à la tache centrale formée par le faisceau direct. Le

Diagrammes de Rayons X



Schiste SC2

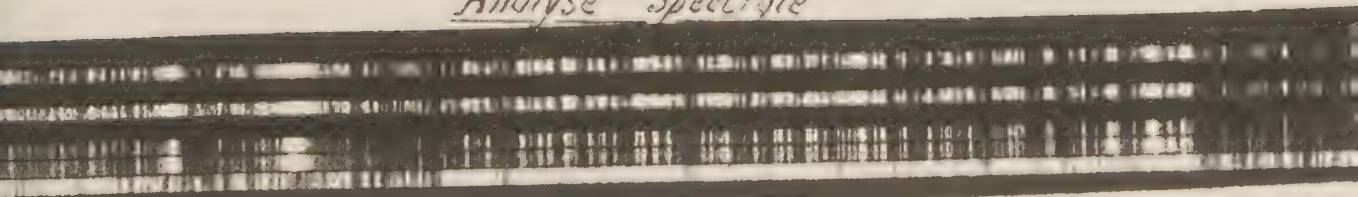
SC5 chauffé à 800° en atmosphère
confinée



Schiste SC5

SC5 chauffé à 1000° en atmosphère
oxydante

Analyse Spectrale





cliché obtenu est un véritable spectre caractéristique de la poudre cristalline étudiée.

Lorsque différents minerais se trouvent réunis dans une roche, le diagramme est en principe constitué par la superposition des diagrammes élémentaires de chaque minerai, avec cependant un affaïssissement d'autant plus marqué que la proportion des grains correspondants est plus réduite. Pour identifier les constituants des poudres, on opère suivant une technique analogue à celle utilisée en analyse spectrale : on identifie les raies en consultant des atlas spécialement établis à cet effet.

Nous avons pu faire quelques radiogrammes au laboratoire de M. GUINIER au Conservatoire des Arts et Métiers.

L'appareil utilisé est celui construit sous la direction de M. GUINIER. Nous avons utilisé une anticathode en cuivre, les temps de pose des photos ont varié entre 2 h.30 et 3 h. La lecture des diagrammes a été grandement facilitée par l'utilisation d'une échelle étalonnée et graduée, et permettant de lire directement les distances réticulaires en $^{\circ}\text{A}^{\circ}$.

Nous donnons les clichés obtenus fig.8, le dépouillement est assez délicat, les raies sont nombreuses.

Pour apprécier l'intensité relative des différentes raies, nous avons pu utiliser un micro-densimètre Vassy-Kodack (dont nous donnons la description à la fin du chapitre) qui traduit les diagrammes en courbes; chaque sommet correspond à une raie et il est d'autant plus marqué que la raie est plus intense.

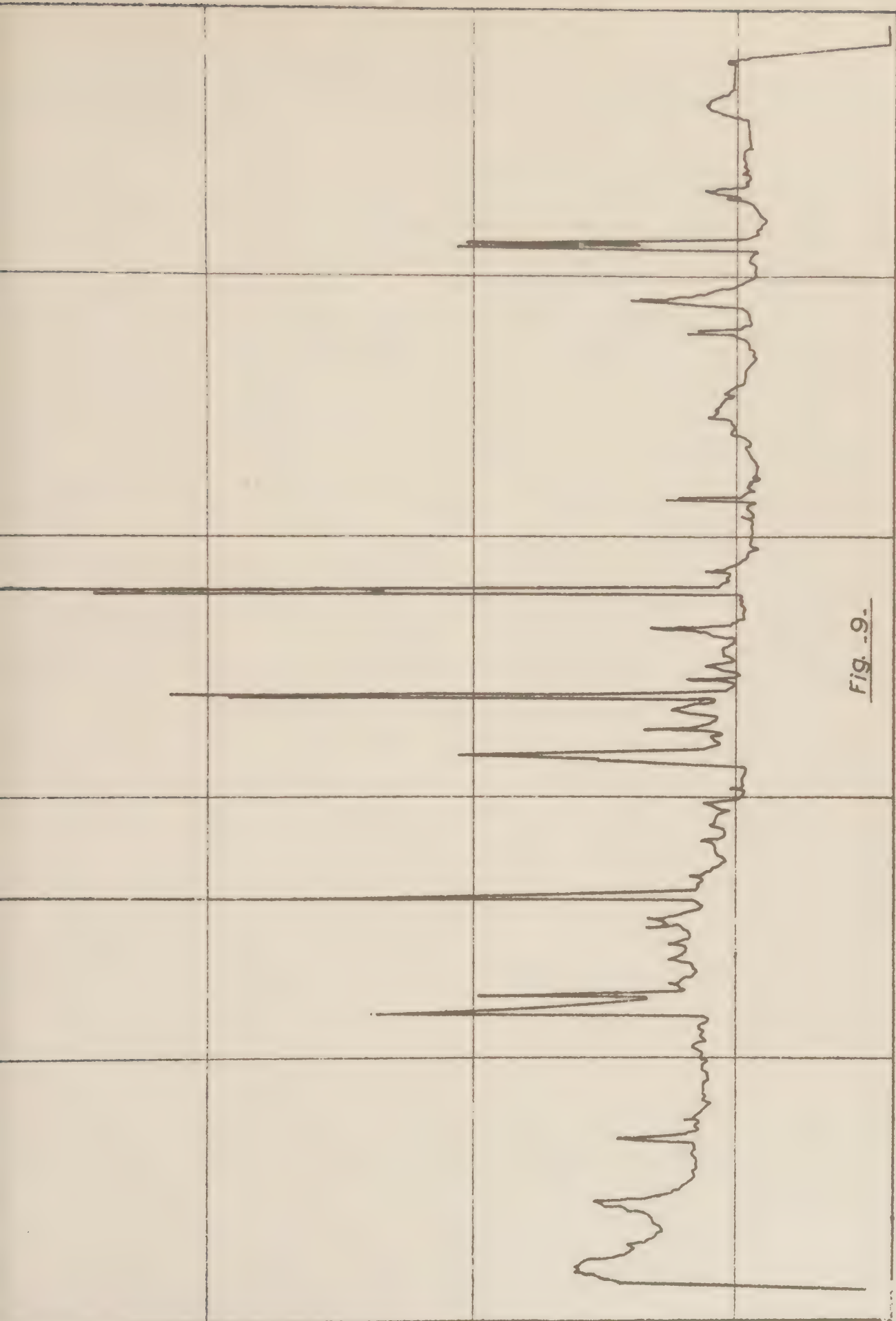


Fig. -9-

Nous donnons, également, un exemple de radiogramme ainsi transformé, fig.9

Par suite de la dilatation des abscisses (ici trois fois l'original, inévitable avec ce type d'appareil), nous avons agrandi photographiquement l'échelle servant à lire les distances réticulaires. Il en résulte une certaine imprécision sur leur lecture qui doit être faite sur le cliché original, l'échelle agrandie ne servant qu'à repérer les sommets de la courbe.

En examinant les clichés et leur traduction graphique nous avons pu identifier la quasi-totalité des raies. Un premier fait se dégage de l'examen des diagrammes, ils sont tous identiques : les schistes examinés ont pratiquement la même composition minéralogique et ne diffèrent que par leur teneur en carbone et peut-être aussi par la proportion relative des divers constituants.

Nous avons relevé la présence des corps suivants : quartz, kaolinite, micas plus ou moins altérés (goeschwitz, muscovite) oxyde d'aluminium et calcium : $5 \text{ Al}_2\text{O}_3$, 3 CaO .

Nous avons également étudié aux Rayons X les résidus de l'analyse thermique, c'est-à-dire les schistes chauffés vers $900-950^\circ$ en atmosphère confinée. Nous avons constaté la disparition des raies de kaolinite. Voir fig.15 dans la troisième partie ces radiogrammes, transcrite par le microdensitomètre Vassy sous forme de raies.

- Principe du micro-densitomètre Vassy (voir fig.10)

Un cylindre peut tourner autour de la source lumineuse S

The first of these is the fact that the

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

grâce à un évidement qui y est ménagé, envoyer alternativement le flux lumineux sur deux prismes à réflexion totale P_1, P_2 placés à 180° l'un de l'autre. En T se trouve une plaque de densité convenable, sur laquelle l'objectif O_1 forme l'image du filament de la lampe. Un objectif O_3 reprend l'image du filament et la forme sur une fente variable F_1 . Le faisceau lumineux est alors renvoyé sur la cathode d'une cellule photoélectrique. Le trajet de l'autre faisceau lumineux est le suivant : un objectif O_2 forme l'image du filament sur la couche photographique E dont on veut mesurer la densité. Un coin photographique mobile C est interposé sur le faisceau. L'image du filament sur l'émulsion est ensuite reprise par un objectif symétrique O_4 et reformée sur une fente variable F_2 , puis le faisceau est dirigé sur la même région de la cathode de la cellule photoélectrique qui reçoit la lumière ayant suivi le premier trajet.

Le cylindre évidé tournant très rapidement autour de la source lumineuse, on demande à la cellule de déterminer si les deux courants correspondant aux trajets lumineux possibles sont égaux et, s'ils ne le sont pas, de commander le déplacement du coin C de façon à réaliser cette égalité. Bien entendu, toutes ces opérations doivent être effectuées automatiquement. La plaque photographique à mesurer se déplace d'un mouvement rectiligne et uniforme sous le spot lumineux explorateur. Une feuille de papier subit un mouvement proportionnel à ce déplacement et, suivant la direction perpendiculaire, on enregistre les déplacements du coin photographique. On obtient donc une courbe donnant directement

SCHÉMA DU MICRODENSIMÈTRE ENREGISTREUR VASSY

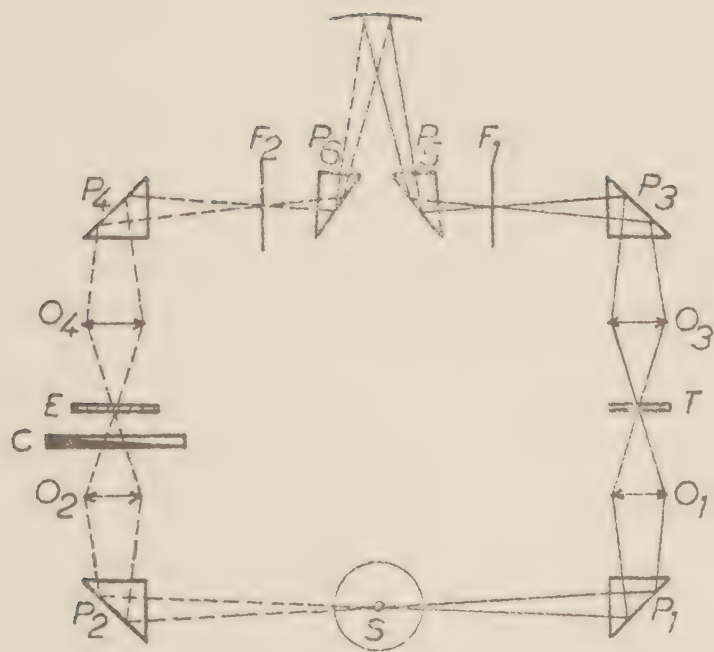


Fig. 10.

la densité en fonction des abscisses mesurées sur le cliché.

EXAMEN SPECTROGRAPHIQUE.

L'analyse chimique nous a révélé la présence d'un certain nombre de corps contenus dans les schistes : Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na. Il était intéressant de voir si ces roches ne contenaient pas d'autres éléments en faible quantité ou à l'état de traces. Une telle étude peut se faire de différentes manières.

Les procédés classiques d'analyse chimique, gravimétrie et volumétrie, sont trop peu sensibles pour la recherche des traces.

La colorimétrie spécifique peut convenir, en principe, à ce genre de problème, mais cette méthode reste jusqu'à présent plus théorique que pratique et trouve, en fait, son application surtout dans les cas simples, or les éléments que l'on trouve généralement associés dans un même minerai sont ceux qui ont le plus d'analogie chimique et qui sont, par conséquent, les plus difficiles à séparer.

Les procédés colorimétriques et néphélométriques étudiés à fond par ORLIAC (26) sont excellents, mais exigent tout de même un apprentissage délicat.

L'analyse spectrographique permet, par contre, de résoudre avec une grande sensibilité la plupart des problèmes d'analyse qualitative d'éléments dispersés. Ayant la possibilité d'utiliser un spectrographe, nous l'avons employé pour examiner

les divers échantillons que nous avons en notre possession.

Rappelons qu'un élément gazeux, solide ou en solution émet, sous l'influence d'une excitation thermique ou électrique des faisceaux de radiations ou raies. Un pinceau de celles-ci dispersé par un système optique fournit sur un écran adéquat un spectre de raies caractéristiques de l'élément. Les raies peuvent être observées visuellement (spectroscopie) ou enregistrées sur une plaque photographique (spectrographie), cette dernière méthode étant seule réalisable dans le cas de spectres ultra-violets.

Les différents dispositifs employés ont fait l'objet d'un certain nombre d'ouvrages, tel celui de MONNOT (27) auquel nous renvoyons le lecteur.

Nous avons utilisé un spectrographe Zeiss avec prisme en quartz pour l'ultra-violet. La source utilisée était une étincelle H.F. produite entre deux électrodes de cuivre, le schiste examiné étant placé sur l'une d'elles.

Nous donnons les diagrammes fig. 8.

Les raies du spectre supérieur sont celles du cuivre, le spectre inférieur étant celui du cuivre et du schiste. Les graduations donnent les longueurs d'ondes en $\text{\AA}$. Le développement des spectres a été fait en utilisant l'atlas de J. BARDET (28).

Outre les raies du Silicium, de l'Aluminium, du Fer, du Calcium, du Magnésium, du Manganèse, nous avons constaté la présence du Cobalt, du Chrome, du Cuivre, du Potassium, du sodium,

du Nickel, du Plomb, de l'Etain, du Titane, du Vanadium, du Zinc.

En conclusion, nous voyons nos connaissances sur la structure des schistes se préciser, l'analyse chimique nous montre l'analogie de composition de ces produits avec les matières minérales des charbons d'une part, et les terrains houillers de l'autre.

L'examen au microscope révèle une structure argileuse, des grains de quartz et la présence de produits micacés.

L'analyse thermique met en évidence la kaolinite.

Tous ces résultats sont confirmés par l'étude aux Rayons X.

Un point intéressant de cette étude est la constitution pratiquement identique de tous les échantillons examinés.

CHAPITRE II

GRANULOMETRIE DES SCHISTES

A - CONSIDERATIONS GENERALES.

Un lot de schistes ou, du moins, un échantillon moyen considéré comme suffisamment représentatif de ce lot qui peut être un wagon, la production d'un puits de mine dans un temps déterminé, etc .. se présente sous forme d'un ensemble de grains de forme, de dimension, de composition physico-chimique très variables.

La description d'un tel ensemble ou "population", comme on dit en langage statistique, est difficile et nécessite l'emploi de "fonctions" au sens mathématique du mot.

L'ensemble des valeurs d'une grandeur x attachée à chaque individu d'une population peut être représenté par une fonction $f(x)$ définie comme étant la limite du rapport $\frac{\Delta m}{\Delta x}$ lorsque Δm et Δx tendent vers zéro, Δm étant la masse des individus de la tranche $x, x + \Delta x$. Une telle fonction $f(x)$ s'appelle une loi de fréquence. On considère souvent la fonction, dite fonction de composition totalisée telle que $f(x) = \int_{-\infty}^x f(x) dx$ donnant la masse des grains possédant une valeur de caractère inférieure à x .

Une telle manière de faire ne permet de décrire une

Ces méthodes sont longues et fastidieuses et applicables seulement aux grains suffisamment gros ou assez fins.

- Tamissage : Il faut prendre certaines précautions au cours du tamissage et avoir soin d'opérer toujours de la même façon si l'on veut avoir des résultats reproductibles. Le tamissage s'applique aux fragments $> 50\mu$.

Les principaux inconvénients du tamissage sont le colmatage des toiles les plus fines et la déformation toujours possible des mailles. De plus, un effet de mouture peut toujours se produire, surtout pour des produits friables. L'équation personnelle de l'opération intervient donc et l'emploi de machines automatiques ne résoud pas le problème. Il faut même, dans les meilleures conditions, compter avec une erreur probable de 2 à 3 % (31) (32).

- Numérotation des tamis. Plusieurs systèmes existent :

- 1) Le numéro métrique français indique le nombre de trous, de mailles au centimètre linéaire.
- 2) Le numéro anglais indique le nombre de trous au pouce linéaire.
- 3) Le numéro allemand indique le nombre de trous au centimètre carré.

Ces systèmes sont illogiques, car le numéro dépend du diamètre du fil.

- 4) Le numéro américain correspond à une largeur déterminée de la maille (33) .

Par suite de l'existence de ces divers systèmes le

numérotage n'a de sens que si l'on précise de quel numéro il s'agit. Aussi dans ce qui suit nous donnons la dimension de la maille en mm ou en μ .

- Lévigation basée sur la loi de STOCKES (34) : la vitesse de fines particules tombant en chute libre dans un fluide est donnée par la formule :

$$V \text{ cm/s} = \frac{g \delta d^2}{18\mu}$$

g : accélération de la pesanteur.

δ : différence des poids spécifiques de la particule et des fluides.

d : diamètre de la particule en centimètres.

μ : viscosité du fluide en poises.

On voit que pour un fluide donné, des grains de même densité se classent en fonction de leur diamètre.

La loi de STOCKES a été critiquée par divers auteurs. Elle est cependant généralement admise dans le problèmes de lévigation pour le grains dont le diamètre équivalent est compris entre 0,005 et 0,1 mm. Pour les particules colloïdales le mouvement brownien intervient ; pour les particules $> 0,1\text{mm}$, on a proposé différentes formules correctives.

On doit prendre certaines précautions : opérer avec des fluides peu concentrés en particules solides pour ne pas accroître la viscosité de la suspension, utiliser un fluide non réactif (dans le cas des schistes ce sera de l'eau distillée) et empêcher la floculation des particules en ajoutant à la suspension de petites quantités du produit destiné à augmenter le

pH. Lorsque le fluide est un gaz on fait de la fluorométrie.

Il existe un assez grand nombre de modes opératoires.

Un premier groupe de méthodes utilise la sédimentation dans un liquide immobile pour séparer les grains de différentes grosseurs. L'appareillage utilisé est simple et nécessite un simple tube de verre dans lequel on abandonne la suspension à étudier uniformément répartie, on sépare les particules déposées après un certain temps au moyen d'un siphon ou d'une ouverture latérale, opération qui doit être répétée plusieurs fois; la présence de remous qui viennent perturber les résultats est presque inévitable. De plus, il est difficile de séparer les plus grosses particules qui nécessitent soit une très grande hauteur, soit une très courte durée de chute.

Différents montages sont basés sur ce principe : pipette d'ANDREASEN (35) (36), cylindre de WAGNER (37). Des dispositifs d'enregistrement ont été mis au point.

Les mesures de sédimentation peuvent également se faire sans prélèvements, ce qui évite les remous et perturbations.

Les méthodes turbidimétriques consistent à mesurer l'opacité des suspensions. En la mesurant pour différents temps de chute, on peut tracer la courbe de variation de la turbidité en fonction du diamètre des particules, d'où l'on déduit la courbe granulométrique du produit. L'appareillage nécessaire est délicat et coûteux, de plus, des erreurs systématiques

s'introduisent : le poids des particules très fines est sous-estimé, celui des particules grossières surestimé (38)

D'autres procédés sont basés sur les mesures de poids spécifiques des suspensions qui varient au fur et à mesure que les grains se déposent et que l'on peut suivre au cours du temps.

Dans l'appareil de WIEGNER (39) les variations de densité sont suivies à l'aide d'un tube manométrique soudé à la base du cylindre à décantation. Les effets de parois sont très sensibles et les mesures imprécises, car on ne peut utiliser des concentrations trop élevées, à forte densité, sans changer la viscosité de la suspension et poser de redoutables problèmes de défloculation.

Les balances à sédimentation enregistrent les variations de poussée que subit un flotteur immergé dans la suspension. Les effets de parois sont également importants, l'interprétation des résultats assez délicate. De plus, ces appareils, telle la balance Martin-Prolabo, sont prévus pour des particules de densité assez faible et ne conviennent pas du tout pour la mesure de produits lourds comme les schistes.

Dans le deuxième groupe de méthodes, les particules sont emmenées par un courant de fluide ascendant et vertical, ce sont les méthodes par lévigation proprement dite ou éluviation. Le principal inconvénient de ces méthodes est de nécessiter une grande quantité de liquide, mais l'influence des tourbillons n'est plus à craindre, aussi ne peut-on pratiquement

employer que de l'eau : ceci ne présentant pas d'inconvénient pour les schistes, c'est finalement cette méthode que nous avons utilisée.

Il n'existe pas dans ce groupe de méthodes autant d'appareils et de modifications que dans le groupe précédent.

En principe un élutriateur se compose d'un tube généralement en verre et vertical, traversé par un courant d'eau de vitesse constante et réglée de façon à entraîner les grains de diamètre plus fin qu'un diamètre donné et de densité déterminée. La vitesse de chute des grains constituant la limite de séparation est calculée en fonction de leur diamètre et de leur densité par la formule de STOKES.

Un tube à élutriation doit être parcouru par un courant d'eau absolument régulier dans toute la section utile. Le courant doit être assez lent pour avoir un régime laminaire, ce qui impose certaines limitations aux dimensions du tube.

La valeur de la coupure granulométrique peut être modifiée soit en faisant varier le débit de l'eau, soit en utilisant des tubes de diamètres différents. Cette deuxième méthode est généralement préférée car elle permet d'utiliser plusieurs tubes en série et d'effectuer plusieurs coupures simultanément. Nous verrons plus loin la description de l'appareil que nous avons utilisé pour nos essais.

Ce procédé d'analyse de manipulation relativement simple et d'un appareillage réduit, est d'une exécution assez longue.

The second part of the document provides a detailed breakdown of the company's revenue streams. It identifies the primary sources of income and analyzes their contribution to the overall financial performance. This section also includes a comparison of current revenue trends with historical data to identify patterns and growth opportunities.

The third part of the document focuses on the company's expenses and cost management strategies. It outlines the major cost centers and evaluates the effectiveness of current budgeting practices. Recommendations are provided for optimizing resource allocation and reducing unnecessary expenditures to improve the company's profit margins.

The fourth part of the document presents a comprehensive analysis of the company's financial position. It includes a summary of the balance sheet, income statement, and cash flow statement. Key financial ratios and metrics are calculated and interpreted to assess the company's solvency, liquidity, and overall financial health.

The fifth and final part of the document offers conclusions and recommendations based on the findings of the financial review. It highlights the strengths of the company's financial management and identifies areas for improvement. Strategic suggestions are provided for future financial planning and decision-making to ensure long-term success and sustainable growth.

C - LOIS GOUVERNANT LA REPARTITION GRANULOMETRIQUE.

Nous voyons en définitive que la répartition granulométrique d'un lot de schistes, comme d'ailleurs de tout autre produit granuleux, peut se représenter par la fonction $\int_{-\infty}^x f(x) dx$ (1).

Théoriciens et praticiens ont cherché à donner une forme simple à cette fonction permettant une comparaison aisée entre divers produits fragmentés et nous verrons un peu plus loin les formules mathématiques qui ont été proposées.

La composition granulométrique variant avec le degré de broyage auquel a été soumis le lot, nous nous sommes proposés au cours de notre travail, de voir dans quelle mesure ces lois - trouvées généralement à propos de charbon - étaient valables dans le cas du schiste et d'étudier la variation de ces lois au cours du broyage.

Avant de décrire les expériences que nous avons faites, rappelons très sommairement les diverses formes mathématiques qui ont été proposées pour la fonction (1).

1°) Loi de ROSIN-RAMLER.

Ces deux auteurs ont défini, en 1933 (40), une loi qui revêt la forme d'une loi de probabilité modifiée et qui s'exprime par la formule :

$$R = 100 e^{-\left(\frac{x}{X}\right)^n} = 100 e^{-bx^n}$$

R étant le refus à la maille x . BENNET en 1933 (41) a apporté d'autres justifications théoriques à cette loi. Les auteurs

estiment que pour des broyages successifs d'un même produit et dans un même type d'appareils n reste constant et b varie avec le degré de broyage.

En utilisant un graphique avec des axes convenablement gradués, on peut représenter la fonction R sous forme linéaire : droite de BENNET. C'est sous cette forme que nous avons essayé de représenter les granulométries des schistes que nous avons étudiés.

Avec ce mode de représentation n n'est autre que la pente de la droite et b dépend de la position dans le plan.

2°) Théorie d'EPSTEIN (42)

Moyennant certaines hypothèses l'auteur justifie par des considérations de calcul des probabilités, l'existence d'une loi de distribution log-normale, c'est-à-dire de la forme :

$$R = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

R : proportion de produits passant à travers un tamis.

Là encore on peut, en utilisant une anamorphose convenable, représenter cette fonction par une droite, dite de GALTON. Cette loi doit avoir une limite inférieure de validité (un produit suivant la loi exponentielle jusqu'à la dimension zéro aurait une surface spécifique infinie), et à l'autre bout de l'échelle on doit évidemment s'écarter de cette loi qui n'a pas de limite supérieure et exige qu'il y ait une probabilité d'existence finie de tout morceau quelle que soit sa grosseur.

D - APPAREILLAGE EMPLOYE.

- Tamis : Tamis à mailles carrées Prolabo, utilisés pour les fragments au-dessus de 50μ .
- Lévigateur : Batterie de 4 tubes à lévigation en verre ayant les dimensions suivantes :
hauteur totale du tube à lévigation :
70 cm, diamètre de la partie cylindrique : 6 cm, utilisé pour les particules au-dessous de 50μ .

Pour calculer la vitesse de chute correspondant à une dimension donnée, nous avons utilisé la formule de STOKES, en supposant que les grains de schistes avaient une densité uniforme de 2,7 .

Nous avons coupé à 10μ , 20μ , 30μ , 40μ .

Chaque tube à lévigation est alimenté par un vase de grande capacité permettant une marche de longue durée (6 à 24 h environ suivant le débit).

Chaque flacon est relié au tube correspondant par un tube de caoutchouc qui peut être plus ou moins serré par une pince de Mohr, on règle la vitesse ascensionnelle de l'eau qui conditionne la coupure granulométrique en agissant sur cette pince. Le débit (ou la vitesse) de chaque tube doit être surveillé très soigneusement et des contrôles fréquents sont nécessaires. A la fin d'une opération, l'eau sort claire de l'élutriateur. On a utilisé de l'eau distillée de façon à avoir une densité et une viscosité aussi reproductibles que possible,

et on ajoute quelques gouttes d'acétone pour faciliter la dispersion.

Les grains fins ont été recueillis avec l'eau d'entraînement dans des béchers. Après décantation, on filtre les produits recueillis et on pèse par la méthode du double filtre après séchage.

Le contrôle microscopique permet de voir si seules les particules plus petites que la dimension fixée à l'avance, ont pu s'échapper de l'élutriateur.

Nous avons effectué au cours des opérations de lévigation quelques contrôles microscopiques qui nous ont montré que cet appareil fonctionnait d'une manière satisfaisante.

- BROYEURS. - Nous avons expérimenté deux broyeurs de type différent :

- a) - un broyeur à boulets de laboratoire discontinu, fonctionnant à 50 t/m, de 225 mm de diamètre et de 300 mm de longueur. La charge de boulets et la quantité de schistes introduits ayant varié au cours de nos expériences, nous les indiquerons plus loin. Les boulets étaient en acier avec un diamètre de 33,8 mm et pesaient environ 125 gr pièce.
- b) - un broyeur à croisillons percuteurs se composant d'une cage cylindrique constituée par une tôle perforée de trous ronds de diamètre déterminé, pouvant être changée et qui constitue

un tamis ne laissent passer que les grains ayant atteint la finesse désirée.

L'intérieur de cette cage est limité d'un côté par un disque mobile tournant à grande vitesse et portant des couteaux et de l'autre par un plateau fixe portant également des couteaux. Le produit à broyer arrive par le centre du plateau mobile et sort à travers les mailles de la grille cylindrique. On obtient un déchiquetage du matériau.

E - EXPERIENCES FAITES.

Nous sommes partis des échantillons reçus de Douvrin. Ceux-ci se présentaient sous forme de morceaux calibrés à 10-30 mm d'une part et 30-80 mm d'autre part. Nous avons passé ces échantillons aux deux broyeurs que nous avions à notre disposition et avons ensuite étudié la répartition granulométrique des produits broyés.

Nous avons reporté les résultats sous forme de courbe "totalisée" donnant le pourcentage des produits plus petits ou plus grands qu'une valeur donnée sur des graphiques de BENNETT et de GALTON.

- Essais avec le broyeur à boulets.

Au cours de toutes nos expériences, nous mettions dans le broyeur à boulets une charge de 2 kg 500 de schistes.

1) En partant de calibrés 10-30.

a) Variations de la granulométrie au cours

...and the ...

du temps en partant de schistes 10-30. Notre mode opératoire était le suivant : Broyage pendant un temps déterminé - prélèvement d'un échantillon que l'on analyse, ensuite ramène de l'échantillon dans le broyeur, nouveau broyage et ainsi de suite.

Nous reportons les résultats obtenus figure 11.

Nous n'avons pas passé nos échantillons aux lévigateurs et avons arrêté le tamisage à 0,2 mm. Nous voyons que ni les lois de BENNETT ni d'EPSTEIN ne s'appliquent à la totalité de l'intervalle granulométrique considéré. Nous avons broyé les divers échantillons 10-30 que nous avions en notre possession, mais les résultats étaient pratiquement identiques, aux erreurs expérimentales près. Ces essais avaient pour but d'étudier, dans un intervalle granulométrique relativement restreint, les variations de la répartition granulométrique en fonction du temps.

b) Toujours en partant du produit 10-30, mais en mettant une demi charge de boulets seulement, nous avons broyé pendant deux heures trente 2,5 kg de schistes. La figure 12 donne les résultats, entre 10 μ et 10 mm. Au contraire des précédents, ces essais avaient pour but d'examiner la répartition granulométrique obtenue après un broyage de longue durée, et ce dans un intervalle granulométrique beaucoup plus considérable.

2) En partant du 30-80 - Nous avons examiné le broyage de morceaux 30-80 pendant deux heures au broyeur à

boulets. La figure 13 donne le résultat. Mêmes remarques qu'aux essais 1) a) .

- Essais avec le broyeur à croisillons percuteurs.

Nous avons changé, au cours de nos essais, la maille du tamis circulaire limitant la granulométrie maximum du produit broyé.

La fig. 14 montre les résultats. On voit que les droites sont bien à peu près parallèles dans l'intervalle étudié (ici 50μ à 2 mm).

- En conclusion : l'examen des graphiques ci-joints montre que les lois de ROSIN-RAMLER ou d'EPSTEIN ne s'appliquent généralement pas pour un broyage quelconque dès que l'on considère un intervalle de granulométrie supérieur à 100/1, par contre, elles conviennent bien à des intervalles suffisamment petits. L'utilisation des diagrammes anamorphosés donne bien une droite dans la partie moyenne, mais la droite est généralement déformée à ses deux extrémités. Nous rejoignons les résultats du Bureau of Mines, relatifs au charbon.

La loi de ROSIN-RAMLER semble cependant avoir un domaine d'application plus étendu que celle de EPSTEIN.

CHAPITRE III

CUISSON DES PÂTES DE SCHISTES.

Les schistes broyés forment, mélangés avec de l'eau en quantité convenable, une pâte plastique que l'on peut cuire à haute température (vers 1000°) et qui, sous l'effet de la cuisson devient très dure, tout en perdant son eau et son carbone.

A - PLASTICITE DES PÂTES.

On dit qu'un matériau est plastique lorsqu'il cède à une pression qui lui fait prendre la forme désirée et conserve cette forme lorsqu'on supprime la pression.

Les substances homogènes pouvant devenir plastiques dans certaines conditions de température, ainsi le verre. Les substances à deux phases - et c'est le cas qui nous intéresse actuellement - doivent leur plasticité à la présence simultanée de particules solides et d'un fluide qui agit comme lubrifiant. Ce sont les particules solides entourées d'une pellicule fluide et suffisamment visqueuse qui créent la plasticité d'une pâte. On se rend compte facilement que la nature du grain et celle du liquide, la forme et la grosseur des particules, la proportion du liquide, la présence d'autres matières peuvent influencer

THE HISTORY OF THE

REPUBLIC OF THE UNITED STATES

The history of the Republic of the United States is a story of the growth of a great nation from a small colony of English settlers in 1607 to a world power in 1900. It is a story of the struggle for freedom and independence, of the development of a democratic government, and of the expansion of the territory of the United States.

THE EARLY YEARS

The first English settlers in America were the Pilgrims who landed at Plymouth in 1620. They were followed by the Puritans who came to Massachusetts in 1630. The early years of the Republic were marked by a series of wars with the Indians and with each other. The American Revolution was fought between 1775 and 1781, and the Constitution was adopted in 1787. The early years of the Republic were also marked by the expansion of the territory of the United States. The Louisiana Purchase of 1803 added a vast territory to the United States, and the Mexican War of 1846-1848 resulted in the acquisition of California and New Mexico. The early years of the Republic were a time of great growth and development, and the United States emerged as a world power.

la plasticité des pâtes.

Si la définition de la plasticité est simple, sa mesure est une opération fort complexe. Diverses méthodes expérimentales ont été proposées. Citons celle de CASSAN et JOURDAIN (43) qui consiste à provoquer l'écoulement lent d'une pâte plastique sous l'effet d'une pression que l'on mesure. Le procédé de BERTHIER (44) utilise un cube déformable contenant la pâte à étudier, la déformation est produite en appliquant à deux arêtes opposées du cube une force donnée, la déformation dépend de la plasticité. Nous avons expérimenté un pénétromètre Prolabo constitué par une tige dont on mesurait l'enfoncement dans une pâte sous une pression donnée. Les résultats étaient absolument incohérents.

Plutôt que de nous attacher à des mesures de plasticité imprécises, peu reproductibles et dont la dispersion paraît tenir à la nature même des choses (45), nous nous sommes attachés à définir un domaine de plasticité à l'intérieur duquel il était possible de mouler la pâte.

Pour cela nous avons utilisé une filière à l'aide de laquelle on pouvait façonner des petits bâtonnets en pâte de schiste, de forme cylindrique et ayant les dimensions suivantes : longueur 50 mm et diamètre 6,4 mm. Nous avons utilisé des schistes broyés différemment et additionnés de diverses quantités d'eau. La figure 14 donne la répartition granulométrique des diverses pâtes I, II, III, IV. On peut définir pour chaque

granulométrie une zone à l'intérieur de laquelle on a une pâte plastique et qu'il est possible de mouler.

Nos conclusions peuvent se résumer dans le tableau suivant :

Pâte:	I	II	III	IV
% H ₂ O				
0				
8		M O U	L A G	E
11			P O S	S I-
15				B L E
18				

Au delà de 15 % d'eau les pâtes ne sont plus moulables et perdent toute consistance.

B - CUISSON DES PATES.

Nous avons fait nos essais de cuisson dans un four à moufle de type classique, avec une montée en température de 350°/h environ et une cuisson d'une heure à 1000°.

Nous avons d'abord examiné aux Rayons X le produit résultant de la cuisson à 1000° d'une pâte formée à partir de schistes SCS. Nous donnons figure 15 les diagrammes suivants transcrits sous forme de courbes par le microdensitomètre Vassy.

SCHISTE SC5

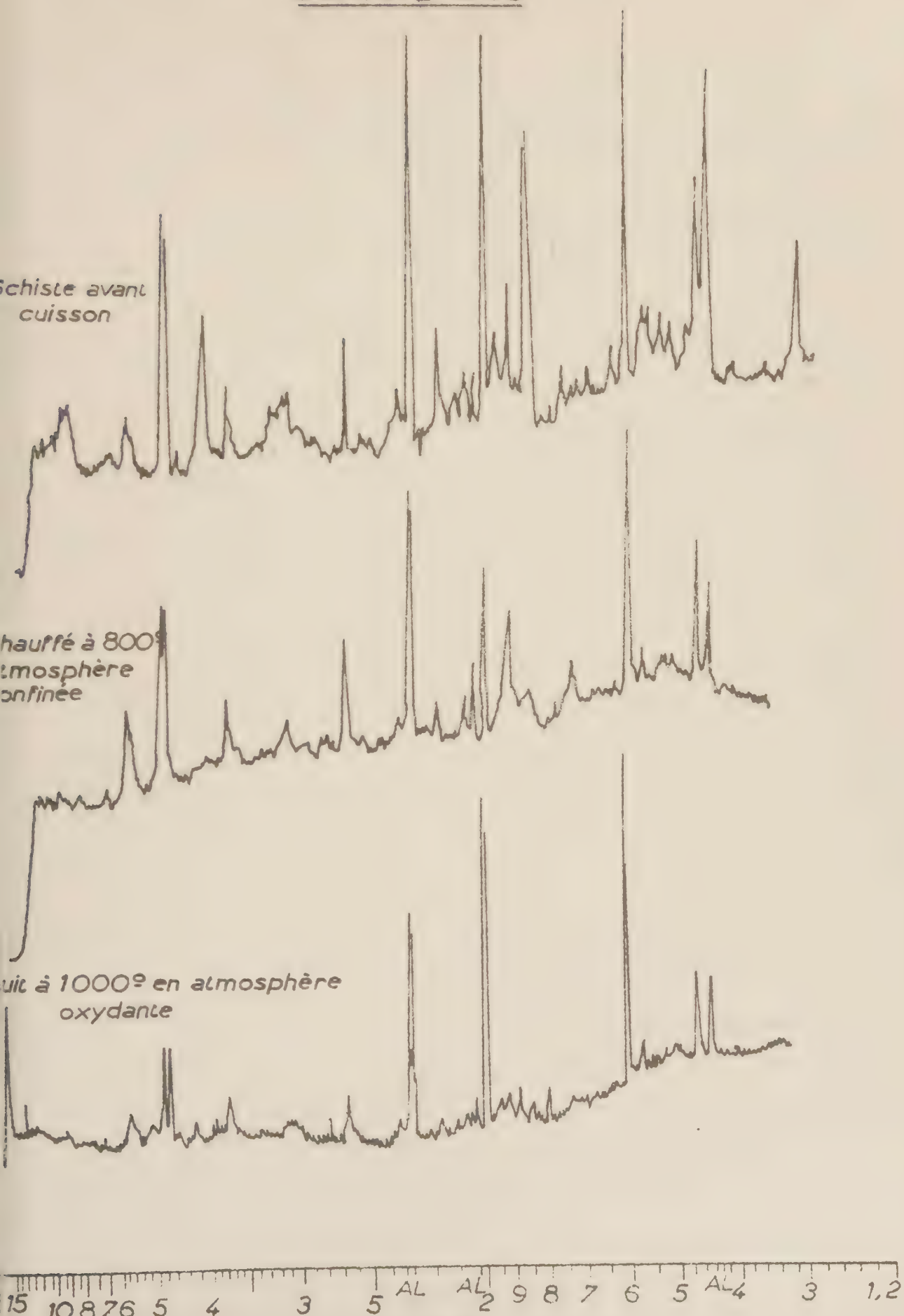


Fig. 15.

- a) Schiste 5 : avant cuisson.
- b) " " après chauffage à 800° en atmosphère confinée.
- c) " " après cuisson à 1000° en atmosphère oxydante.

Nous voyons que les raies sont peu différentes dans ces trois diagrammes.

Sur le diagramme du schiste après chauffage en atmosphère oxydante, nous voyons apparaître les raies caractéristiques de l'oxyde de fer Fe_2O_3 , ce qui contribue à donner au corps son aspect rose après la cuisson. Le cas b) a été examiné au chapitre I.

Nos premiers essais de cuisson ont été faits avec les bâtonnets cylindriques que nous avons utilisés pour l'évaluation de la plasticité des pâtes. Seule la pâte IV (voir la granulométrie correspondante) a donné de bons résultats : des bâtonnets résistants et durs, d'aspect bien homogène; les bâtonnets faits avec les autres pâtes avaient une structure tout à fait hétérogène, se brisaient immédiatement au moindre contact.

La cuisson de tels bâtonnets est relativement facile. Des gaz se forment pendant l'opération : ce sont le gaz carbonique résultant de la combustion du charbon, l'eau de combinaison part au delà de 300°, comme nous l'avons vu précédemment et l'eau ayant servi au moulage et qu'un simple séchage n'a pu enlever que très imparfaitement. Mais par suite des faibles

dimensions des bâtonnets, les gaz s'échappent facilement, de sorte que nous n'avons jamais constaté de fissurations après la cuisson.

Aussi avons-nous repris la question en moulant sous pression des cylindres de schistes ayant 25 mm de hauteur et 20 mm de diamètre. La cuisson de ces cylindres se révèle beaucoup plus délicate : la montée en température doit être très surveillée, le passage entre 300 et 400° (départ de l'eau de combinaison) est surtout redoutable, le séchage doit être poussé, surtout lorsque la pression de moulage devient assez forte; on constate avec un séchage incomplet, une véritable "explosion" des cylindres au cours de la montée en température.

Les différents facteurs qui conditionnent le comportement des pâtes de schistes pendant et après la cuisson sont nombreux : la répartition granulométrique des particules solides, la quantité d'eau ajoutée, la loi de chauffe, le degré de séchage avant la cuisson, la pression d'agglomération des pâtes, sans compter la composition physico-chimique de la substance solide.

Nous avons limité notre étude aux points suivants : nous sommes partis d'un schiste donné, nous avons adopté une loi de chauffe, une répartition granulométrique, un mode de séchage (5 jours à l'air libre) et nous avons fait varier la teneur en eau ajoutée avant moulage et la pression de moulage.

Nous avons fait des pâtes avec du schiste broyé en

additionnant 10%, 12% et 15% d'eau et en pressant la pâte à 0,1 kg, 0,5 kg et 1 kg. Pour chaque valeur de la teneur en eau de moulage et de la pression, nous avons moulé 3 cylindres ayant les dimensions définies ci-dessus. Après séchage nous avons cuit les culots à 1000° avec une montée en température comportant un arrêt prolongé entre 300 et 400°.

Afin d'étudier la résistance mécanique des éprouvettes après cuisson, nous avons commencé par déterminer la charge de rupture par application instantanée de cette dernière et enregistrement des déformations. Pour cela nous avons utilisé une machine statique à billes travaillant à la compression et enregistrant automatiquement le diagramme forces/déformations (46). La force est réalisée par des billes de poids connu qui tombent dans un seau à intervalles réguliers. La déformation étant extrêmement faible, voir figure 16, nous avons, dans la suite de nos essais, mesuré la charge de rupture avec une simple presse hydraulique du Laboratoire du Bâtiment. Les résultats figurent dans le tableau ci-après :

ESSAIS D'ÉCRASEMENT DE CYLINDRE DE SCHISTES CUITS A 1000°

Dimension des cylindres $\left\{ \begin{array}{l} \text{Hauteur : 21 mm} \\ \text{Diamètre : 21 mm} \end{array} \right.$

Schistes 5 et 6 broyés à $\angle 3/10\text{mm}$

I — 15 % d'eau — Pression de moulage : 10 kg

II — 15 % d'eau — Pression de moulage : 50 kg

III — 10 % d'eau — Pression de moulage : 50 kg

IV — 10 % d'eau — Pression de moulage : 10 kg

(Déformations amplifiées 20 fois)

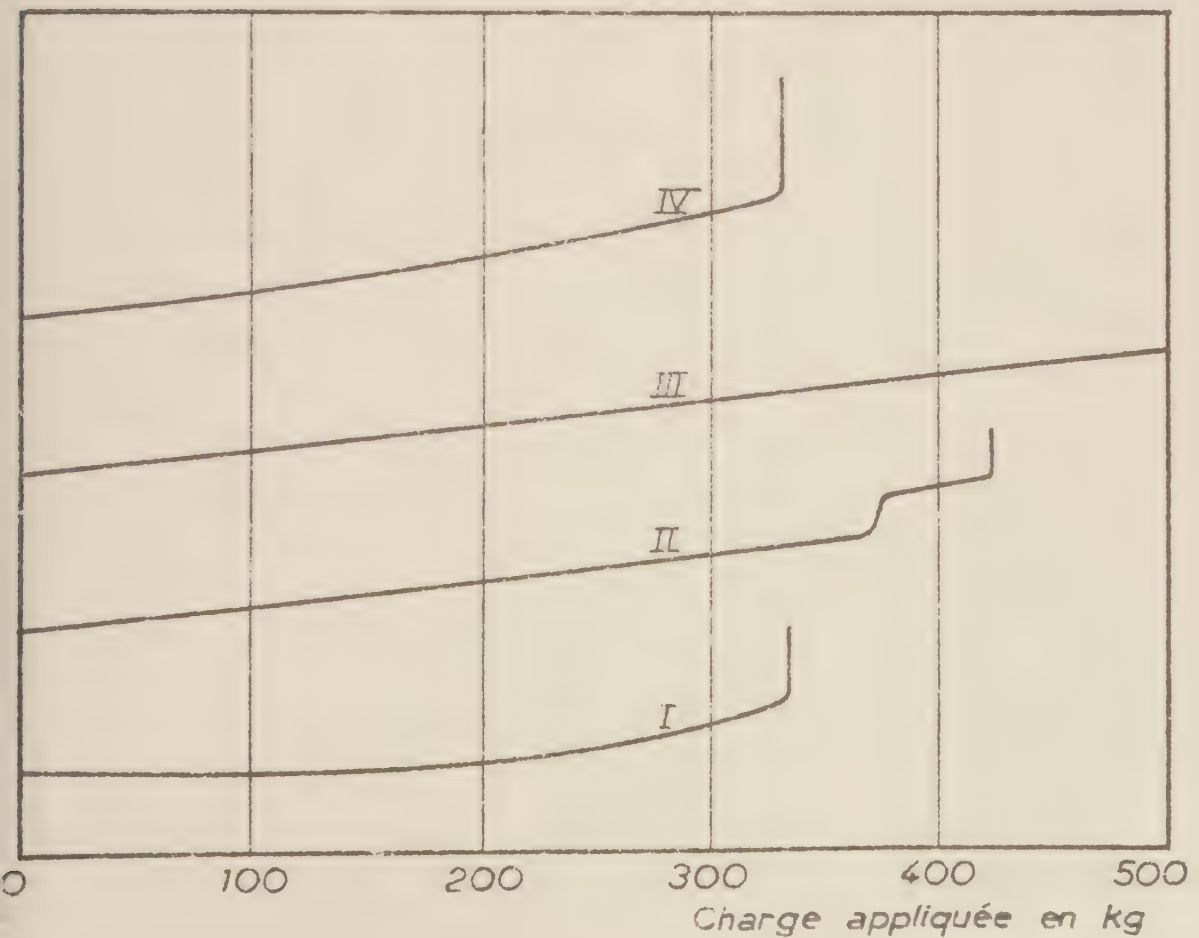


Fig. 16.

Référence :	Contrainte de rupture :	Référence :	Contrainte de rupture :	Référence :	Contrainte de rupture :
	(en kg/cm ²) :		(en kg/cm ²) :		(en kg/cm ²) :
0,1 kg	520	0,5 kg	635	1 kg	520
10 %	295	10 %	550	10 %	450
	670		725		515
	855		955		490
	670		1050		415
0,1 kg	480	0,5 kg	1225	1 kg	910
12 %	381	12 %	1115	12 %	1080
	440		1210		730
	425		1035		685
	660		955		970
0,1 kg	940	0,5 kg	1250	1 kg	340
15 %	575	15 %	1350	15 %	198
	540		2050		420
	620		1100		217
	590		1450		350

On voit qu'ils sont assez dispersés. Afin de caractériser chaque groupe d'essais par un seul chiffre, nous avons pris la médiane des cinq résultats obtenus avec les culots fabriqués dans des conditions identiques. Ceci nous donne le tableau à deux entrées suivant, dans lequel chaque chiffre à l'intérieur des cases indique la contrainte de rupture en kg/cm².

P kg/cm ² :	0,1	0,5	1
H ² O en %			
10	679	725	490
12	440	1115	910
15	590	1350	340

Nous voyons que les meilleurs résultats sont obtenus avec 12 % d'eau et 0,5 kg de pression.

Les matériaux obtenus par cuisson de pâtes de schistes ont des propriétés mécaniques intéressantes qui permettent d'envisager leur emploi comme matériaux de construction.

Notons qu'il doit, très vraisemblablement, être possible d'améliorer ces résultats par une étude systématique de tous les paramètres intervenant dans la préparation des pâtes.

CONCLUSIONS.

Partant d'un certain nombre d'échantillons de schistes de lavoir provenant de la région de Lens, nous les avons soumis à diverses méthodes d'analyses chimiques, thermiques, analyse aux rayons X, spectrographie, qui nous ont permis de préciser leur nature : quartz, kaolinite, micas, tels sont les constituants de ces schistes. En même temps nos résultats prouvaient une constance assez remarquable dans la composition de ces schistes, prélevés à des moments et des endroits différents, et qui se distinguent surtout par la teneur en charbon qui reste toujours faible. En broyant ensuite les schistes dans des broyeurs nous avons tenté de vérifier l'exactitude des diverses lois proposées pour la représentation des répartitions granulométriques et voir si elles s'appliquaient aux schistes broyés. Nous avons constaté que la loi de ROSIN-RAMMLER convenait dans un certain intervalle granulométrique à condition que celui-ci

ne fût pas trop vaste. L'intérêt d'une loi même d'une application limitée est cependant indéniable, car elle permet de prévoir dans une certaine mesure les résultats d'un broyage. Enfin la cuisson des schistes montre qu'il est possible d'en obtenir des produits finis ayant une résistance tout à fait comparable à celle des matériaux faits à partir de matières premières céramiques.

B I B L I O G R A P H I E

-----00000-----

- (1) - LESSING - Soc. Chem. Int. 44, 1925, p.277/283
- (2) - ZILBERMINTS - Compte-rendu acc Sc. URSS VS 3 N°117, 1935, p.20
- (3) - ANONYME - Inorganic constituents of coal The iron and coal trades review Nov. 1946, p.835/6.
- (4) - A. CARR - Coal ash : chemical composition as a guide to behaviour in furnaces. British coal utilisation research association. XI, 5 Mai 1947
- (5) - A.C. DUNNINGHAM and E.S. GRUMELL - Control of the physical properties of clinker by various additions to the coal. The institute of fuel. Oct. 1941, p.23/25
- (6) - R. MELDAU - Grundzüge einer electronesptischen Analyse von Kohlenmineralien und-asche, Archiv T.II Décembre 1950, p.154/164
- (7) - M.T. MACKOWSKY - Mineralogie und Petrographie als Hilfsmittel für die Rohstoffliche Kohlenforschung Bergbau Archiv Nov. 1947, p.105/117
- (8) - BOULAND - Thèse Lille 27-7-36. Contribution à l'étude des charbons du Nord-Pas-de-Calais.
- (9) - SOCIETE NATIONALE DE RECHERCHES - Etude minéralogique de quelques échantillons de houille brute du Nord-Pas-de-Calais. Novembre 1946.
- (10) - G. LIVET - Constituants physiques des roches du terrain houiller du Gard R.I.M. Mars 1943, p.215/221
- (11) - C.PDECOLE - Sur les procédés d'études des roches charbonneuses à propos des schistes graphitiques de la région de Marignac. Bulletin de la Société d'Histoire naturelle de Toulouse. T.78, 1943, 3^{ème} trimestre p.181/190
- (12) - DUPARQUE - Remarques préliminaires sur les caractères pétrographiques des grès et des schistes houillers du Nord de la France. Société Géologique du Nord. Annales LXVI, 1946, 2^{ème} livraison, p.137/157

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

- (13) - P. PRUVOT - Etudes des gites minéraux de la France.
Bassin houiller de la Sarre et de la Lorraine.
III description géologique. DANIEL, Lille 1934.
- (14) - ANONYME - Etudes effectuées sur les échantillons de
résidus de lavage de Petite Rosselle et de
Faulquemont. Dotternhausen 26/6/48.
- (15) - J. WUHRER - Constitution des résidus de schistes,
Administration Centrale des Mines du Wurtem-
berg. Octobre 1946.
- (16) - FISCHER - Zeitschrift für Angewandte Chemie, 1920,
p. 172
- (17) - FUEL RESEARCH - Methods of analysis of coal and coke.
Londres 1940..
- (18) - A. LOMBARD - Le Charbon. Dunod 1946
- (19) - P. GILLARD - Traité de Physico-chimie des silicates.
Bruxelles..
- (20) - F. RINNE - La science des Roches. Librairie Lamarr
1949, p.669 et suite.
- (21) - KIEFER - Contribution à l'étude de la stabilité et
de la classification des Minéraux Phylliteux.
Thèse Paris..
- (22) - F.M. BATISSE - Contribution à la détermination du
type minéralogique des argiles des sédiments.
Dunod 1947..
- (23) - R. HEBERT - Contribution à l'étude de la structure
physico-chimique des argiles. Annales des Mi-
nes, Juin 1950, p.3/47
- (24) - GUINIER - Radiocristallographie. Paris 1945.
- (25) - BRASSEUR - Les Rayons X et leurs applications. Masson
1947..
- (26) - M. ORLLAC - Dosages d'éléments chimiques dispersés
dans les Minerais. Thèse Toulouse 1947..
- (27) - G. MONNOT - Eléments de Spectrographie. Dunod 1948.
- (28) - J. BARDET - Atlas des spectres d'arc. G. Doin Editeur,
Paris 1926.
- (29) - SCHONE - Z. Anal. Ch. N°7, 1868, p.30

... of the
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..

... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

- (30) - A. JOISEL - Le concassage et la fragmentation des roches. Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics, Juin 1948, p.3/4
- (31) - J. BROCARD - Mesure de la granulométrie et de la surface spécifique des ciments. Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics, Juin 1950, p.45
- (32) - P. SEYER - Les erreurs dans les analyses granulométriques. Annales des Mines Avril 1950, p.3/6.
- (33) - P. CARRE - Précis de Technologie et de Chimie Industrielles. Paris 1938, T.I, p.272/277
- (34) - H. CESSIER - Analyse mécanique. Dunod 1936, p.9 et sq.
- (35) - ANDREASEN - The Finesness of solids. Ingeniørvidenskabelige Skrifter N°3, 1939.
- (36) - M. LEVEQUE - La pipette d'Andreasen. Industrie Céramique 1947.
- (37) - J. KÖNIG - Untersuchung landwirtschaft und gewerblich wichtiger Stoffe. 3° édition, Berlin 1917, p.7
- (38) - ANONYME - Mesure de la finesse du ciment Portland au moyen du turbidimètre de Wagner. Rev. Mat. Constr. N°389, Février 1948.
- (39) - G. WIEGNER - Landwirtschaftl Versuchsstat N°91, 1948, p.41.
- (40) - ROSIN-RAMMLER - The laws governing the fineness of Powdered Coal. The Institute of fuel, Octobre 1933, p.29/36
- (41) - BENNETT - J. Inst. Fuel N°10, 1936, p.22
- (42) - B. EPSTEIN - The mathematical description of certain breakage mechanisms leading to the logarithmico-normal distribution. Journal of the Franklin Institute, Janvier 1947.
- (43) - H. CASSAN et A. JOURDAIN - Contribution à l'étude expérimentale de la plasticité des argiles. "La Céramique" Juillet 1937
- (44) - R.M. BERTHIER - Nouveau moyen de mesure de la plasticité. Rev. Mat. Constr. N°417, Juin 1950

- (45) - R. PETROT - La rhéologie des suspensions; applications aux boues de forage. Revue de l'Institut Français du Pétrole, Janvier 1951, p. 5 et 9.
- (46) - J. CHARBONNIER - Etude expérimentale de l'agglomération aux asphaltes du Venezuela. Note Technique CERCHAR, Janvier 1951.

D E U X I E M E T H E S E

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE :

La Fluidisation.

Vu et approuvé :

Paris, le 6 Février 1952

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET.

VU

et Permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE DE

PARIS,

Jean SARRAILH

